



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

하수 내 용존 생분해성 유기물의  
활성탄 흡착-혐기성 소화 연계를  
통한 메탄생성

Methane production using  
soluble biodegradable organics  
in wastewater by linking  
activated carbon adsorption  
and anaerobic digestion

2019년 8월

서울대학교 대학원

건설환경공학부

윤 상 원

# 하수 내 용존 생분해성 유기물의 활성탄 흡착-혐기성 소화 연계를 통한 메탄생성

지도교수 최 용 주

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함  
2019년 6월

서울대학교 대학원  
건설환경공학부  
윤 상 원

윤상원의 공학석사 학위논문을 인준함  
2019년 6월

위 원 장 남 경 필 (인)

부위원장 최 용 주 (인)

위 원 최 정 권 (인)

## 국 문 초 록

하수로부터의 에너지 회수는 오랜 기간 환경 공학 분야의 주요 연구 중 하나이다. 하수를 이용하여 에너지를 회수하는 다양한 접근법 중, 유기물의 혐기성 소화를 이용한 메탄 생성 방법은 가장 잘 발달되었으며, 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 하수에 존재하는 용존 유기 물질의 대부분은 일반적으로 생물학적 처리 공정을 통해서 생분해되어 제거된다. 이런 일반적인 생물학적 처리 공정은  $4.92\text{kWh/kg-BOD}$ 의 전력을 소모하여 유기물과 같은 잠재적인 에너지를  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 산화시켜 제거한다.

일반적으로 혐기성 소화 공법에는 음식물 쓰레기, 폐하수 슬러지, 가축 분뇨같은 고농 유기성 폐기물이 기질로서 사용되며 혐기성 소화 공법을 통해서  $\text{kg}$  유기물 당  $1.56\sim 2.34\text{kWh}$ 의 전력을 생산하는 것이 가능하다고 알려져 있다. 따라서 하수 내 존재하는 쉽게 분해되는 용존 생분해성 유기물질을 2차 처리를 통해 산화되어 제거하기 보단 혐기성 소화를 통해서 메탄을 생산하여 활용한다면 좀 더 지속가능한 방향으로 하수처리공정을 발전시킬 수 있을 것이다.

그러나 국내 하수처리장의 유기물 농도를 분석한 연구 결과에 따르면 용존 생분해성 유기물을 나타낼 수 있는  $\text{DOC}$ ,  $\text{SBOD}_5$ 의 농도가 평균  $36.5$ ,  $42.8\text{mg/L}$ 로 매우 낮은 것을 확인할 수 있다. 이러한 농도의 유기물을 혐기성 소화에 직접적으로 사용하는 것은 매우 비효율적이므로, 효과적으로 사용하기 위해서는 유기물의 농축이 필요하다.

본 연구에서는 하수의 낮은 농도의  $\text{sBOM}$ 을 혐기성 소화에 활용하는 문제를 해결하기 위해 활성탄 흡착-혐기성소화 연계의 방법을 제시했다. 활성탄을 이용한 흡착·농축을 통하여 낮은 농도로 인한 문제를 해결하고, 활성탄에 흡착된  $\text{sBOM}$ 을 이용한 메탄 생성은 그 효율을 향상시킬 것이라는 가설을 세웠다. 제안한 공정 컨셉의 증명을 위해서 첫째로 활성탄 흡착-혐기성 소화 연계를 통한 메탄 생성 가능성을 확인하기 위한  $\text{BMP test}$ 를 진행했다. 둘째로 하수 내 용존 생분해성 유기물의 흡착능을 향상시키기 위한 활성탄의 개질을 진행했으며, 개질 활성탄을 이용한 흡착 유기물의  $\text{BMP test}$ 를 진행하여 효율의 변화를 확인했다.

실험을 위해서 용존 생분해성 유기물이 존재하는 하수를 모사하여 인공하수를 제작하고 3가지 활성탄 후보군인 Norit coal based, Norit peat based, Carbontech coal based 활성탄을 이용한 등온흡착실험을 진행했다. 그중 가장 흡착능이 좋은 Carbontech coal based 활성탄을 선정하여 모든 실험을 진행했다.

활성탄 흡착 유기물의 메탄 생성 가능성을 확인하기 위해 진행한 BMP test의 결과 활성탄에 흡착된 유기물을 사용하여도 흡착되지 않은 동일한 양의 유기물을 사용할 때와 안정적으로 메탄이 생성되는 것을 확인했으며, 그 효율은 고온소화에서 더 좋은 것을 확인했다. 과량의 유기물을 기질로 사용하는 경우 흡착되지 않은 유기물을 사용할 때 VFA 축적과 산성화에 의해 메탄 생성이 저해되는 결과를 보이지만, 활성탄에 흡착된 유기물을 사용하는 경우 메탄이 안정적으로 생성되는 것을 확인 할 수 있다.

과량의 유기물을 사용하는 경우 활성탄 흡착 유기물을 사용하는 경우 안정적으로 메탄이 생성되는 원인을 파악하기 위해 유기물 탈착 실험, VFA 생성 속도 실험과 활성탄의 pH buffering capacity를 확인하기 위한 실험을 진행했다. 탈착 실험 결과 활성탄 흡착 유기물의 탈착은 24시간 내에 약 75%정도까지 탈착이 일어나며, 더 이상 탈착이 일어나지 않는 평형상태에 도달하는 것을 확인했다. VFA 생성 속도 실험 결과 활성탄에 흡착된 유기물과 흡착되지 않은 유기물 간의 차이는 절대적인 양의 차이만 있었을 뿐 시간의 차이는 없는 것을 확인했다. 이 두 결과를 통해 탈착 속도 및 VFA 생성 속도는 흡착 유기물을 기질로 사용할 시의 안정적인 메탄 생성의 원인이 될 수 없음을 확인했다. 그러나 pH buffering capacity의 결과 BMP 리액터에 활성탄을 넣어주는 경우 중성 pH를 유지시켜 주어 메탄 생산 효율을 안정적으로 향상 시킬 수 있을 정도의 높은 pH buffering capacity를 가지는 것을 확인했다. 활성탄의 pH buffering capacity는 103.13mmol/pH-kg를 나타내고 이 값은 biochar 처리를 한 토양의 pH buffering capacity가 20~30mmol/pH-kg인 것에 비하면 매우 높은 값을 가지는 것을 의미한다. 그리고 80mmol/kg의  $H^+$ 를 증류수에 넣어주었을 때 pH 1.8을 나타내는 것에 비해 활성탄이 존재할 때는 pH 7.3의 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해서 활성탄이 존재하는 경우 pH 감소에 대한 저항성을 가지며 활성탄이

가지는 pH buffering capacity에 의해 혐기성 소화 과정에서 메탄생성 속도보다 빠른 산생성 속도에 의해 일어날 수 있는 산성화를 억제하여 안정적으로 메탄 생성이 가능하게 하는 것을 확인했다.

용존 생분해성 유기물의 흡착능을 향상시켜주기 위해서 산소를 포함한 작용기를 늘려주기 개질, 작용기를 제거하기 위한 개질, 공극의 변화를 주기위한 개질을 진행했다. 개질이 잘 이뤄졌는지를 확인하기 위해  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  측정과 FT-IR 분석, BET, BJH 분석을 통한 비표면적 및 공극분포의 분석을 진행했다. 분석 결과 개질 활성탄의 작용기 변화가 예상한대로 증감을 보였으며, BET 분석 결과  $\text{H}_2\text{O}_2$  modified AC, Defunctionalized AC에서는 비표면적과 공극부피가 소폭 감소했으며, KOH modified AC에서는 비표면적과 공극부피가 크게 증가했다.

개질 활성탄의 흡착능을 비교하기 위한 등온흡착실험 결과 KOH를 이용하여 공극의 변화를 준 활성탄의 흡착능이 가장 많이 향상되었으며, 작용기를 제거한 개질, 산소를 포함한 작용기를 늘려준 개질 순서로 흡착능이 향상되는 것을 확인했다.

개질 활성탄을 이용한 흡착 유기물의 메탄 생성 효율 차이를 보기 위한 BMP test 결과  $\text{H}_2\text{O}_2$  modified AC > Defunctionalized AC > KOH modified AC (Ratio 4)  $\approx$  KOH modified AC (Ratio 2) > Unmodified AC의 순으로 높은 메탄 생성 포텐셜을 보이는 것을 확인했다. 이러한 결과는 낮은 흡착제 투여량에 의한 탈착 효율 향상의 효과와 흡착능의 향상으로 인한 탈착의 방해 두 가지 영향으로 인한 것으로 판단된다. 따라서 개질을 통해서 활성탄의 흡착능을 향상시켜 동일 유기물을 투여하기 위한 활성탄의 투여량은 감소하여 메탄 생성 포텐셜이 증가하였으나, 개질된 활성탄간의 메탄 생성 포텐셜의 차이는 흡착능의 증가로 인해 탈착 자체가 효과적으로 일어나지 못하기 때문으로 볼 수 있다.

본 연구를 통해서 혐기성 소화에 사용되는 고농도의 유기성 폐기물이 아닌 하수에 낮은 농도로 존재하는 용존 생분해성 유기물을 흡착하고 이를 이용하여 메탄 생성을 할 수 있다는 새로운 가능성을 확인했다. 추후에 이 새로운 접근 방법의 효율성 향상을 위한 개발이 진행되면 하수에 존재하는 용존 생분해성 유기물의 처리 방법을 기존의 처리-제거(Treat-to-Remove)의 개념에서 농축-재생(Trap-and-Recover)이라는 새로운 패러다임의 변화에 기여할 것이다. 또한 활성탄의 개질을 통해서 이

공정의 효율을 더욱 향상될 수 있음을 제시하고, 흡착제 개질에 의한 장·단점의 확인을 통하여 본 연구의 발전을 위한 후속 연구의 진행 방향성을 제시했다.

그러나 본 연구에서는 흡착 유기물을 이용한 메탄 생성의 가능성을 확인하기 위해 고농도의 인공하수를 이용하여 활성탄에 유기물을 흡착시켰다는 한계점이 존재한다. 추후의 연구에서는 실제 하수를 이용하여 본 연구에서 제시한 방법의 입증이 필요하며, 유기물의 흡착능 향상과 탈착 효율이 동시에 향상되는 흡착제의 개발이 이뤄져야 할 것이다. 이러한 연구가 이뤄진다면 본 연구를 통해 제시한 방법을 이용해 지속가능한 방향으로 하수처리공정을 발전시킬 수 있을 것이다.

**주요어 :** 흡착, 활성탄, 개질, BMP test, 메탄생성

**학 번 :** 2017-21915

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	1
1.1. 연구 배경 .....	1
1.2. 연구 목적 .....	4
1.3. 연구 범위 .....	5
제 2 장 문헌 연구 .....	6
2.1. 활성탄 .....	6
2.1.1. 활성탄 .....	6
2.1.2. 흡착(Adsorption) .....	7
2.1.3. 활성탄의 개질 .....	9
2.1.4. 흡착 유기물의 생분해 .....	10
2.2. 혐기성 소화 .....	11
2.2.1. 혐기성 소화 .....	11
2.2.2. Biochemical Methane Potential (BMP) test .....	14
제 3 장 실험 재료 및 방법 .....	15
3.1. 실험 재료 .....	15
3.1.1. 활성탄 .....	15
3.1.2. 인공 하수 .....	16
3.2. 등온흡착실험 .....	17
3.3. 흡착 유기물을 이용한 BMP test .....	18
3.3.1. BMP test 사용 기질 .....	20
3.3.2. 발생 가스 부피 측정 .....	22
3.3.3. 발생 가스 조성 분석 .....	23
3.3.4. Modified gompertz 식을 이용한 최대 메탄 생산 포텐셜 확인 .....	24
3.3.5. VFA 및 pH 측정 .....	25



3.4. 활성탄 흡착 유기물의 활용이 메탄생성에 미치는 영향 분석 .....	26
3.4.1. 유기물 탈착 속도 실험 .....	27
3.4.2. VFA 생성 속도 분석 .....	28
3.4.3. 활성탄의 pH buffering capacity( $\text{pH}_{\text{buff}}$ ) 분석 .....	29
3.5. 활성탄의 개질과 표면 특성 분석 .....	30
3.5.1. $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 이용한 산소를 포함한 작용기 부착 개질 .....	30
3.5.2. 작용기를 제거하기 위한 개질 .....	31
3.5.3. 수산화칼륨과 열처리를 통한 비표면적 및 공극 개질 .....	32
3.5.4. 개질 활성탄의 표면 특성 분석 .....	33
 제 4 장 실험 결과 및 분석 .....	 35
4.1. 적정 활성탄 결정을 위한 등온흡착실험 .....	35
4.2. 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test .....	37
4.3. 활성탄 흡착 유기물의 활용이 메탄 생성에 미치는 영향 .....	41
4.3.1. 흡착 유기물의 탈착속도 및 VFA 생성 속도 .....	41
4.3.2. 활성탄의 pH buffering capacity .....	44
4.4. 용존 생분해성 유기물의 흡착능 향상을 위한 활성탄의 개질 .....	46
4.4.1. 개질 활성탄의 표면 특성 분석 ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , FT-IR) .....	46
4.4.2. 개질 활성탄의 표면 특성 분석 (비표면적, 공극분포) .....	50
4.4.3. 개질 활성탄의 등온흡착실험 .....	52
4.4.4. 개질 활성탄을 이용한 BMP test .....	55
 제 5 장 결 론 .....	 57
 참고문헌 .....	 60
Abstract .....	69

## 표 목 차

[표 1-1] 국내 하수처리장의 유기물 농도 .....	3
[표 3-1] 인공하수 조성 .....	16
[표 3-2] 영양 배지의 화학적 조성 .....	18
[표 3-3] BMP test 사용 기질 .....	20
[표 3-4] GC-TCD 운전 조건 .....	23
[표 3-5] HPLC 운전 조건 .....	25
[표 3-6] GC-FID 운전 조건 .....	28
[표 4-1] 후보 활성탄의 등온흡착실험 Langmuir model parameter .....	36
[표 4-2] 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 결과 (중온소화) .....	38
[표 4-3] 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 결과 (고온소화) .....	39
[표 4-4] 과량의 유기물(204mgC, $R_{1/5}$ :032)을 기질로 한 BMP test 의 pH 및 VFA 농도 .....	40
[표 4-5] 활성탄의 표면 특성 분석 결과 (BET method) .....	51
[표 4-6] 개질 활성탄의 등온흡착실험 Langmuir model parameter .....	54
[표 4-7] 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 결과 (개질 활 성탄) .....	56

## 그 립 목 차

[그림 2-1] 활성탄 공극 모식도 .....	8
[그림 2-2] 활성탄 흡착 모식도 .....	8
[그림 2-3] 혐기성 소화에 의한 유기물의 분해단계 .....	13
[그림 2-4] 담체를 이용한 혐기성 소화 효율 증대 .....	14
[그림 3-1] 본 연구에 사용된 활성탄 .....	15
[그림 3-2] 등온흡착실험 .....	17
[그림 3-3] TOC-V-CPH .....	17
[그림 3-4] BMP test 실험 세팅 .....	19
[그림 3-5] Shaking incubator를 이용한 BMP test .....	19
[그림 3-6] Modified gomperztz 식에 fitting 한 BMP test 결과 그래프 .....	24
[그림 3-7] 활성탄 개질에 사용된 튜브 퍼나스 .....	31
[그림 3-8] $pH_{PZC}$ 측정 예시 .....	33
[그림 4-1] 후보 활성탄의 등온흡착실험 결과와 fitting된 Langmuir model 곡선 .....	36
[그림 4-2] 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 그래프 (중온 소화) .....	38
[그림 4-3] 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 그래프 (고온 소화) .....	39
[그림 4-4] 활성탄 흡착 유기물의 탈착 속도 결과 그래프 .....	43
[그림 4-5] 흡착 및 비흡착 유기물을 이용한 VFA 생성 속도 결과 그래프 .....	43
[그림 4-6] 활성탄의 pH buffering capacity .....	45
[그림 4-7] pH drift method를 이용한 $pH_{PZC}$ 측정 결과 .....	48
[그림 4-8] $pH_{PZC}$ 와 활성탄의 산소 함량간의 관계 .....	48
[그림 4-9] FT-IR 분석 결과 .....	49
[그림 4-10] 활성탄 공극 분포 그래프 (BJH method) .....	51

[그림 4-11] 개질 활성탄의 등온흡착실험 결과와 fitting된 Langmuir model 곡선 .....	54
[그림 4-12] 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 그래프 (개질 활성탄) .....	56

# 제 1 장 서 론

## 1.1. 연구 배경

하수에 존재하는 유기물질들은 생분해성에 따라 생분해성, 난분해성 유기물로 구분되며, 생분해성 유기물은 쉽게 생분해되는 유기물 및 천천히 혹은 부분적으로 생분해되는 유기물로 구분된다. 그리고 난분해성 유기물은 용해정도에 따라 용존 난분해성 유기물과 입자상 난분해성 유기물로 구분된다(Y.Y. Choi et al., 2017). 하수 내 존재하는 유기물들은 생물학적 처리, 고도처리를 통해 분해, 제거되며 분해되지 않은 고형 유기물질들은 폐 하수 슬러지로 처리가 된다. 생분해성 유기물의 일반적인 처리 방법인 2차 처리 공법, 즉 생물학적 처리 공법은 약 4.92kWh/kg BOD의 전력을 소비하여 유기물을 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 산화시켜 제거한다(조을생 등., 2012).

혐기성 소화 공법은 미생물을 이용하여 유기성 폐기물에서 메탄을 생성, 유용한 에너지원으로 활용하기 위해 널리 이용되고 있으며 일반적으로 혐기성 소화를 위한 유기성 폐기물로는 음식물 쓰레기, 폐하수 슬러지, 가축 분뇨 등이 사용된다. 이러한 혐기성 소화 공법을 통해서 메탄을 생산하여 활용한다면 kg 유기물당 1.56~2.34kWh의 전력을 생산하는 것이 가능하다(김남천 등., 2002). 따라서 하수 내 존재하는 쉽게 분해되는 용존 생분해성 유기물질을 2차 처리를 통해 산화되어 제거하기 보단 혐기성 소화를 통해서 메탄을 생산하여 활용한다면 좀 더 지속가능한 방향으로 하수처리공정을 발전시킬 수 있을 것이다.

그러나 국내 하수처리장의 유기물 농도를 분석한 연구 결과에 따르면 용존 생분해성 유기물을 나타낼 수 있는 DOC, SBOD<sub>5</sub>의 농도가 평균 36.5, 42.8mg/L로 매우 낮은 것을 확인 할 수 있다(표 1-1, 조영범 등., 2014). 따라서 하수 내 존재하는 용존 생분해성 유기물을 혐기성 소화에

직접적으로 사용하기에는 매우 비효율적이라는 문제가 존재한다.

따라서 본 연구에서는 활성탄을 이용한 흡착·농축을 통하여 낮은 농도로 인한 문제를 해결하고 효율적으로 메탄을 생성하기 위해서 흡착-혐기성 소화의 연계를 통한 메탄 생성을 연구하였다. 본 연구와 같이 흡착된 유기물을 이용하여 유효 에너지원인 메탄을 생성하고자 했던 연구는 진행된 바가 없다. 그러나 활성탄을 이용한 용존 유기물의 흡착에 관한 연구는 다양하게 이뤄지고 있으며(W.Xing et al., 2008; Lei Li et al., 2002; A.A. Poostchi et al., 2010; B. Schreiber et al., 2005) 흡착된 유기물을 미생물을 이용하여 생분해하는 연구 또한 많이 이뤄지고 있어(Ozgur aktas and Ferhan cecen, 2007; V. Abromaitis et al., 2016), 본 연구와 같이 유기물을 흡착한 이후 미생물을 이용하여 메탄을 생성하고자 하는 접근은 유기물의 흡착 제거와 생분해와 같은 단편적인 방향이 아닌 지속가능한 방향으로의 가능성을 제시할 수 있다.

또한 혐기성 소화 공정에 담체로서 활성탄, 제올라이트 등을 첨가하여 혐기성 소화 효율을 증대시키기 위한 연구 또한 최근 들어 활발하게 이뤄지고 있다(S Poirier et al., 2017; Xu et al., 2015; Y Yang et al., 2017; Le Zhang et al., 2018). 이러한 연구들을 바탕으로 보았을 때 유기물이 흡착된 활성탄을 이용하여 혐기성 소화를 진행하는 것은 메탄생성의 안정성을 증대시키는 역할을 할 수 있을 것을 예상할 수 있다.

여러 연구에 따르면 물리·화학적 개질을 통해 유기물 및 오염물질의 흡착 효율 향상은 효과적으로 이뤄질 수 있음이 밝혀졌다(Chun at al., 2007; W Lee at al., 2018). 용존 생분해성 유기물의 흡착 효율의 향상은 흡착된 유기물을 이용한 혐기성 소화 공정 효율 향상을 위해 필수적인 부분으로 활성탄의 흡착 효율을 높이기 위한 개질 방법에 대한 연구 또한 진행하였다.

표 1-1. 국내 하수처리장의 유기물 농도

Para- meters	A plant		B plant		C plant		D plant	
	Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent
TOC	64.7±21.6 <sup>1)</sup>	7.5±0.9	56.7±10.8	8.6±1.8	40.5±3.3	6.7±0.7	52.9±24.4	5.4±1.6
(mg/L)	(42.5~94.0) <sup>2)</sup>	(6.4~8.6)	(46.0~71.4)	(6.6~11.1)	(37.1~43.8)	(6.0~7.3)	(29.5~86.6)	(3.6~7.4)
DOC	47.9±14.1	6.0±1.2	40.8±10.8	7.4±1.7	25.2±0.4	4.0±0.2	32.1±19.4	4.1±1.3
(mg/L)	(31.9~66.2)	(4.6~7.4)	(32.0~56.0)	(5.8~9.8)	(24.9~25.6)	(3.8~4.2)	(14.4~59.1)	(3.1~6.0)
SBOD <sub>5</sub>	48.9±3.8	2.8±1.9	42.9±3.4	2.7±1.8	31.3±3.9	2.3±2.1	48.0±8.0	2.3±1.5
(mg/L)	(45.5~54.1)	(0.1~4.4)	(38.2~46.2)	(0.8~5.1)	(27.4~35.1)	(0.3~4.4)	(40.5~59.1)	(0.3~3.8)

<sup>1)</sup> Mean±Standard Deviation, <sup>2)</sup> Minimum~Maximum concentration

## 1.2. 연구 목적

본 연구는 활성탄을 이용하여 하수 내 존재하는 용존 생분해성 유기물의 흡착·농축을 통하여 하수의 낮은 농도로 인한 문제점을 해결하고 흡착된 유기물을 이용한 메탄생성을 통해 산화되어 제거되는 유기물의 지속가능한 방향으로의 활용 방안을 제시하는데 목적을 두고 있다. 본 연구의 세부적인 목적은 다음과 같다.

- (1) 용존 생분해성 유기물을 포함하는 하수를 모사하여 제작한 인공 하수를 이용하여 활성탄에 유기물을 흡착시킨 후 Biochemical Methane Potential(BMP) test를 통해 흡착된 유기물을 이용한 메탄생성의 가능성을 제시한다.
- (2) 흡착 유기물의 탈착 Kinetics를 확인하고 흡착된 유기물과 그렇지 않은 유기물 간의 VFA 생성 속도, 활성탄의 pH buffering capacity를 확인하여 흡착된 유기물을 이용한 메탄생성 과정의 특징을 규명한다.
- (3) 활성탄을 이용한 용존 생분해성 유기물의 흡착능을 향상시키기 위해서 다양한 방법의 활성탄 개질을 진행하고 등온흡착실험을 통해 흡착능을 비교하여 최적의 개질 활성탄을 개발한다.
- (4) FT-IR을 이용한 작용기 분석, BET, BJH method를 이용한 표면적 분석 및 Pore size distribution,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  Method를 이용한 pH of point of zero charge 측정을 통해 활성탄의 개질에 의한 흡착능 변화 원인을 규명한다.



### 1.3. 연구 범위

본 연구는 앞서 말한 연구의 목적을 달성하기 위해 Coal-based 활성탄을 이용하였다. 또한 활성탄에 흡착된 유기물을 이용한 메탄생성을 확인하고 흡착된 유기물을 이용한 메탄생성의 특징을 규명하고자 했다. 그리고 활성탄의 개질과 개질이 용존 생분해성 유기물의 흡착에 어떤 영향을 주는지 확인하기 위해 아래와 같이 연구를 구성하여 진행하였다.

- (1) 흡착 유기물을 이용한 Biochemical Methane Potential(BMP) test  
활성탄에 흡착된 유기물을 이용한 메탄 생성을 알아보기 위해 BMP test를 진행하고, 활성탄으로 인한 영향을 보기 위해 투여되는 총 유기물의 양을 다르게 하여 메탄 생성 정도를 비교하였다.
- (2) 활성탄의 최대 흡착능 분석  
용존 생분해성 유기물을 포함하는 하수를 모사하여 제작한 인공하수를 이용하여 활성탄의 최대 흡착능을 비교하기 위하여 등온흡착 실험을 수행하고, Langmuir model을 이용하여 최대흡착능을 구하여 비교하였다.
- (3) 활성탄의 개질 및 표면 특성 분석  
용존 생분해성 유기물의 흡착능을 향상시키기 위해서 활성탄 표면 작용기의 변화를 주기 위한 개질을 진행하고, 개질에 의한 영향을 확인하기 위해 표면 작용기 분석, 공극 크기 및 분포, 비표면적 분석등을 진행하였다.
- (4) 활성탄 흡착 유기물의 활용이 메탄생성에 미치는 영향 분석  
활성탄에 흡착된 유기물의 활용이 메탄생성에 주는 영향을 확인하기 위해 흡착 유기물의 탈착 속도 및 VFA 생성 속도를 확인하고 활성탄이 가질 수 있는 완충능을 구하였다.

## 제 2 장 문헌 연구

### 2.1. 활성탄

#### 2.1.1. 활성탄

활성탄은 석탄, 야자 껍질과 같은 탄소질의 원재료를 비활성 대기 조건하에서 800도 이하의 온도로 탄화를 시킨 후, 물리·화학적인 방법을 통한 활성화단계를 거쳐 제작된다. (Bansal, Roop Chand, and Meenakshi Goyal., 2005) 탄화와, 활성화 과정에 거쳐 다공성 구조가 형성되고, 이로 인해 넓은 비표면적을 가지게 된다.

활성탄의 공극은 크기에 따라 2nm 이하의 경우 미세공극(micropore), 2~50nm의 경우 중간공극(mesopore), 50nm이상의 경우 대공극(macropore)로 분류된다(그림 2-1). 활성탄의 넓은 비표면적은 주로 미세공극에 부피에 의해 결정되며(활성탄 표면적의 약 95%), 이러한 넓은 비표면적과 미세공극에 의해 활성탄은 다양한 물질을 효과적으로 제거할 수 있는 흡착제로서 오랜 기간 연구되고 이용되고 있다.

## 2.1.2. 흡착(Adsorption)

흡착(Adsorption)이란 오염물질을 제거하기 위한 대표적인 물리화학적 처리방법으로 수계, 기상에 존재하는 흡착질이 흡착제의 표면에 강하게 달라붙어 축적되는 것으로 흡착과 마찬가지로 수착(Sorption)에 포함되는 표면 침전(Surface precipitation)과 중합(Polymerization)을 포함하지 않는 작용이다(Sparks, 2003). 흡착 작용은 크게 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 분류된다. 물리적 흡착은 흡착질이 흡착제의 표면에 반데르발스 힘에 의해 붙는 것으로 상대적으로 약하게 붙는 것을 말하며, 화학적 흡착은 흡착제 표면과 흡착질 분자의 전자를 교환하거나 공유하는 형식으로 붙는 것으로 상대적으로 강하게 붙는 것을 말한다.

활성탄은 넓은 비표면적과 많은 미세공극을 포함하고 있어 오염물질이 흡착될 수 있는 영역을 제공하여 흡착이 효과적으로 일어날 수 있는 물질이다(그림 2-2). 활성탄 표면에 존재하는 다양한 작용기는 정전기적 인력에 의한 흡착이 잘 일어나게 하며, 작용기에 의한 흡착은 정전기적 인력에 의한 흡착 외에도 산소를 포함하는 작용기(Oxidized functional group)와의 수소결합을 통한 흡착이 일어나도록 할 수 있다. 탄소질로 구성된 활성탄은 큰 소수성을 띠고 있어 오염물질 중 소수성을 가지는 유기 오염물질과의 소수성 인력에 의해 흡착에 매우 효과적이고, 오염물질과 파이결합( $\pi$ -bonding)을 통한 흡착을 할 수 있다.

유기물질의 활성탄으로의 흡착은 주로 정전기적 인력이 아닌 비정전기적 인력에 의해서 일어난다. 즉, 소수성 인력, 반데르발스 힘과 유기물질이 파이결합을 할 수 있는 경우 파이결합에 의해 흡착되며, 유기물질에 존재하는 작용기와 활성탄 표면의 작용기간의 수소결합에 의해서 흡착이 일어난다. 용존 생분해성 유기물의 경우 일반적인 유기물질과 달리 소수성이 크지 않으며, 파이결합에 의한 흡착은 크게 일어나지 않을 것이다. 따라서 주로 활성탄의 표면에 흡착되는 반데르발스 힘에 의한 물리적인 흡착이 일어나며 유기물질과 활성탄의 작용기 간의 수소결합 또한 흡착 기작으로 작용한다.

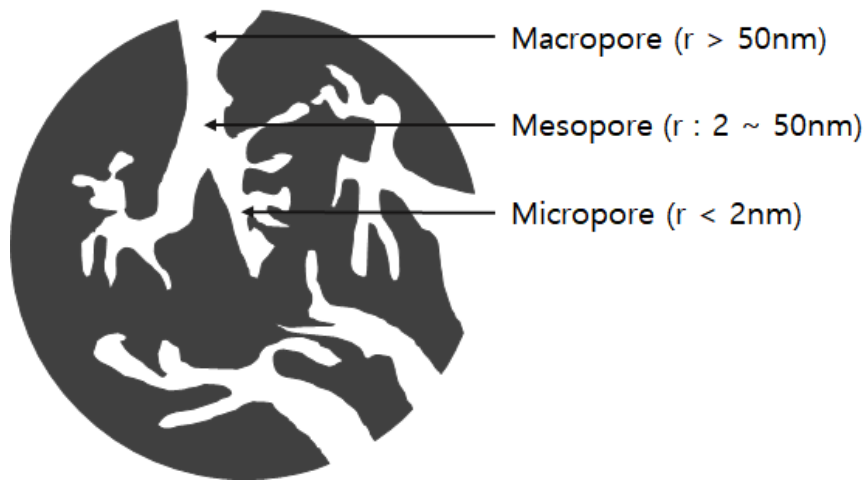


그림 2-1. 활성탄 공극 모식도

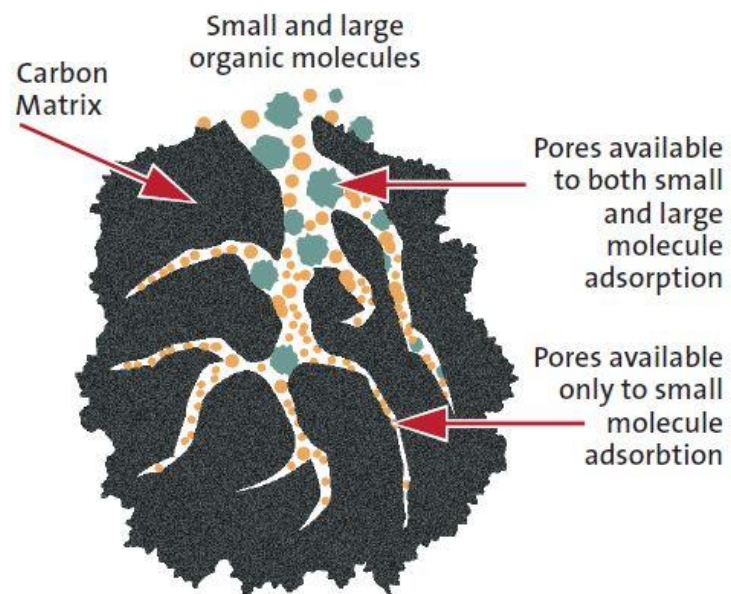


그림 2-2. 활성탄의 흡착 모식도

### 2.1.3. 활성탄의 개질

제거하고자 하는 오염물질에 대한 흡착능과 제거 효율을 증가시키기 위해 물리·화학적인 개질을 하는 연구는 다방면으로 이뤄지고 있다(Chun et al., 2007; AU Rajapaksha et al., 2016). 화학적인 개질의 방법은 산처리, 염기처리 또는 계면활성제와 같은 산·염기 외의 물질을 이용한 처리 방법을 사용하여 진행하며, 물리적인 개질은 주로 열처리를 통해서 진행된다.

수중에 존재하는 무기물질과 금속류(중금속)은 이온 또는 이온 착화물(Ionic complex)로 존재하기 때문에 주로 활성탄 표면에 존재하는 작용기와 정전기적 인력에 의해서 흡착이 일어난다. 작용기의 개질은 산처리 혹은 과산화수소 같은 산화제를 이용해서 산처리를 하는 방식(Zhao et al., 2005)과 계면활성제를 이용해서 작용기를 붙여주는 방식(W Lee et al., 2018)등이 사용된다.

이와 반대로 유기물질의 흡착은 작용기에 의한 영향을 크게 받지 않는다. 활성탄 표면으로의 유기물의 흡착은 정전기적 인력보다는 반데르발스 힘, 소수성 인력에 의해 흡착되는 물리적인 흡착에 의해 일어난다. 따라서 유기물질의 흡착능을 향상시키기 위한 개질은 주로 물리적인 특성인 표면적과 전체 공극의 부피를 늘려주는 물리적인 개질이 효과적이다. 작용기에 의한 흡착의 영향에 대해서는 상반되는 결과가 존재하는데, 활성탄 표면의 산소를 포함한 작용기는 유기물질과 수소결합을 통해 흡착능을 향상시킬 수 있다는 연구와 표면의 산소를 포함한 작용기의 증가는 유기물보다 물분자의 흡착을 선호하여 유기물과 물분자와의 흡착을 일으킨다는 연구로 이는 흡착이 되는 물질에 따라 다른 영향을 주는 것으로 볼 수 있다(Chun et al., 2007; Jeirani et al., 2017).

따라서 활성탄의 개질을 통해서 흡착하고자 하는 목표 물질에 대한 흡착 효율을 효과적으로 증가시킬 수 있다. 흡착시키고자 하는 물질에 대한 충분한 이해를 바탕으로 효과적인 개질 방법을 선택한다면 목표 물질의 흡착 효율을 상당히 증가시킬 수 있다.

#### 2.1.4. 활성탄 흡착 유기물의 생분해

활성탄에 흡착된 유기물을 미생물의 활동에 의해서 생분해되어 제거될 수 있다. 이러한 흡착 유기물의 생분해 과정을 통해서 활성탄을 재활용하는 방법을 활성탄의 생물학적 재생(Bioregeneration)이라고 한다. 흡착 유기물의 생분해는 흡착된 유기물의 탈착이 우선적으로 일어나야 하며, 탈착이 일어나지 않는 비가역적인 흡착인 경우 생분해가 일어날 수 없다(Aktas and Cecen, 2007, Purkait et al., 2007). 여러 연구 결과를 보면 미생물의 외효소에 의해 탈착이 우선되지 않고 생분해가 가능하다는 가설을 얘기하기도 한다(Aktas and Cecen, 2007). 생물학적 재생의 효율이 총 탈착을 초과하여 일어나는 결과들이 이 가설의 근거가 되고 있다(Ha and Vinitnantharat, 2000).

탈착되어 나온 유기물이 미생물에 의해 분해되면서 수중의 농도는 낮게 유지되어 활성탄 표면과 수중 간의 농도 구배는 높게 유지되고 지속적으로 탈착이 일어날 수 있게 된다. 활성탄 표면과 수중의 농도 구배에 의해서 흡착된 유기물의 탈착이 일어나고, 탈착에 의해 활성탄 표면에서 수계로 떨어져 나온 유기물은 미생물에 의해서 분해되어 흡착 유기물의 생분해가 일어난다.

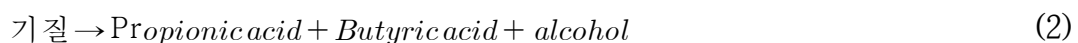
## 2.2. 혐기성 소화

### 2.2.1. 혐기성 소화

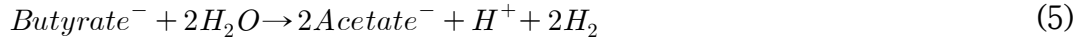
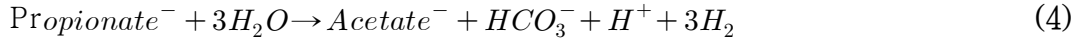
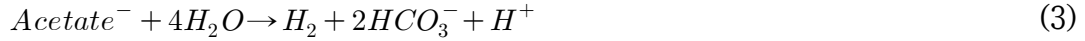
혐기성 소화는 유기성 폐기물의 처리와 동시에 메탄이라는 에너지를 회수하기 위해 사용되는 방법으로 중온(35℃) 또는 고온(50℃)의 온도와 산소가 존재하지 않는 조건 하에서 유기물이 미생물에 의해 분해되어 메탄과 이산화탄소로 전환되는 반응이다. 유기물의 혐기성 소화는 그림 2-3(Gujer and Zehnder, 1983)에 나타난 것처럼 고분자 형태의 유기물의 가수분해 단계(Hydrolysis), 산 생성 단계(Acidogenesis), 아세트산 생성 단계(Acetogenesis)과 메탄 생성 단계(Methanogenesis)를 거쳐서 메탄을 생성한다.

가수분해 및 산 생성 단계는 유기물을 휘발성 지방산(Volatile fatty acid, VFA)으로 분해하고 동시에 수소와 이산화탄소를 생성하는 가수분해-발효균(Hydrolytic fermentative bacteria)에 의해 일어난다. 가수분해 단계는 용해되지 않거나 분자량이 큰 유기물 중합체(탄수화물, 단백질, 지방)를 단량체나 이량체로 분해되는 단계로 혐기성 소화 과정의 속도 결정 단계(rate-limiting step)으로 여겨지고 있다.

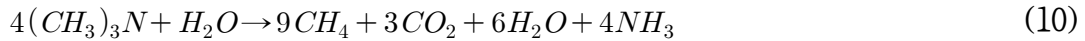
산 생성 단계는 가수분해에 의해 생성된 저분자 유기물이 저급지방산(short chain fatty acid)인 프로피온산, 부티르산, 에탄올, 아세트산으로 분해된다. 이 과정은 수소분압에 의해서 결정되며 식 (1)과 (2)와 같이 수소분압이 낮을 때는 아세트산으로, 수소분압이 높을 때는 프로피온산 등으로 분해된다(김남천 et al., 2002).



아세트산 생성 단계는 높은 수소분압에서의 산 생성 과정에서 생성된 프로피온산, 부티르산등이 Hydrogen-producing acetogen에 의해 아래 식 (3) ~ (5)과 같이 아세트산으로 분해되는 과정이다(Amy Rosenzweig and Stephen W. Ragsdale, 2011).



메탄 생성 단계에서는 메탄 생성균(Methanogen)에 의해 메탄이 생성되게 되는데 메탄 생성균은 매우 제한된 수의 기질을 사용할 수 있다. 그 반응은 아세트산, 수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 포름산, 메탄올, 메틸아민 같은 이산화탄소와 메틸 그룹 타입의 반응으로 정의된다. 메탄 생성균에 의한 기질의 메탄으로 전환 반응은 아래 식 (6) ~ (11)과 같다. (G Tchobanoglous et al., 1991)



메탄 생성 단계에서 식 (6) ~ (8)과 같이 수소와 이산화탄소에 의해 생성되는 반응과 포름산과 아세트산에 의해 생성되는 반응에 의해 메탄이 주로 생성 된다. 그림 2-3과 같이 혐기성 소화 시 70% 정도의 메탄이 아세트산으로부터 생성된다(Gujer and Zehnder, 1983; Gavala et al. 2003).



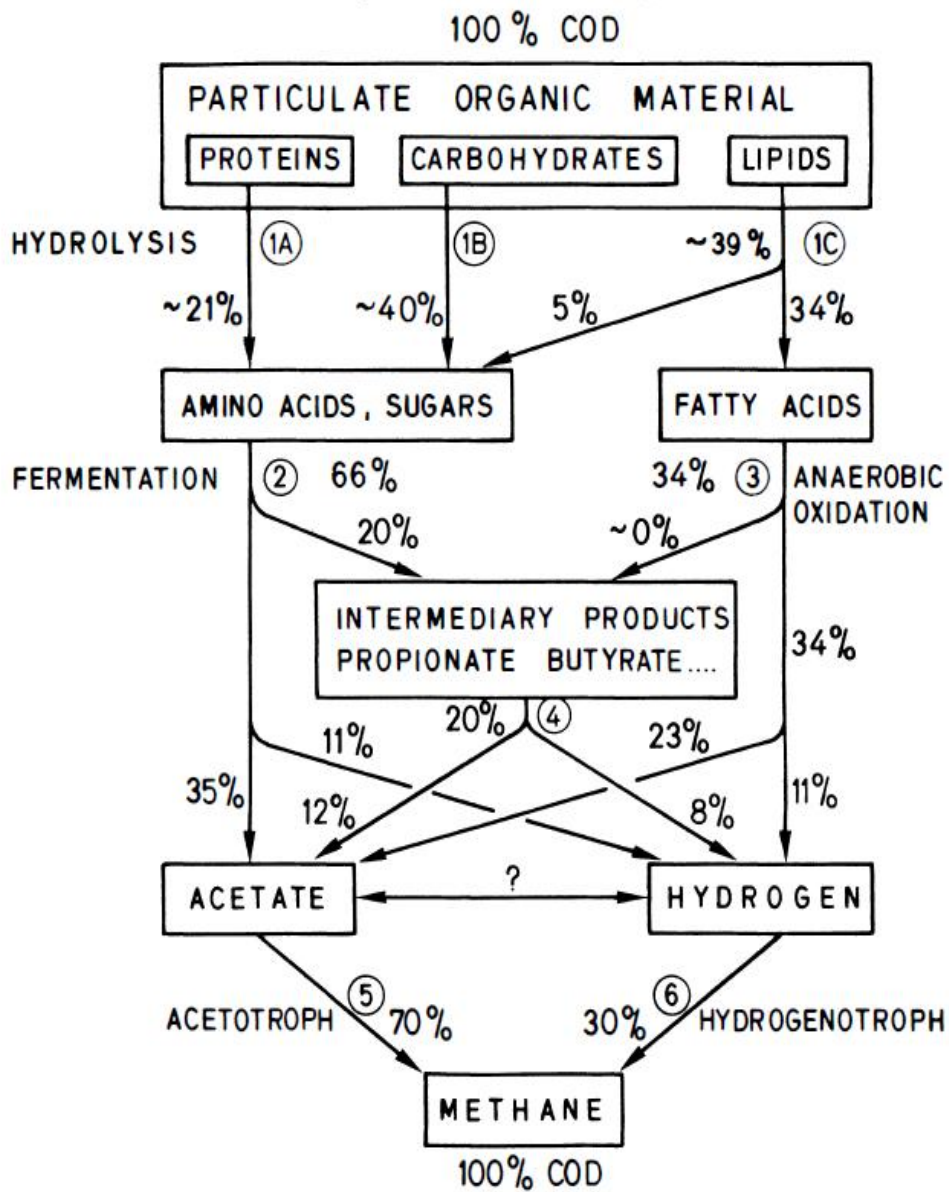


그림 2-3. 혐기성 소화에 의한 유기물의 분해단계  
(Gujer and Zehnder, 1983)

## 2.2.2. Biochemical Methane Potential(BMP) test

BMP test는 유기물로부터 생산될 수 있는 잠재적 메탄의 생산량을 측정하기 위한 실험으로 오랜 기간 많은 연구에 사용된 실험 방법이다. 일반적인 실험 방법으로는 완전히 밀봉될 수 있는 세럼보틀에 미생물배지와 실험에 사용될 기질, 슬러지를 넣어주고 혐기성 조건으로 만들어 주기 위해 산소를 포함하지 않은 기체, 일반적으로 질소 가스를 이용해서 충분히 퍼징(purging) 해준 이후 고무마개와 알루미늄 캡을 이용해서 완전하게 밀봉해준다. 이렇게 세팅한 세럼보틀은 실험 조건에 따라 중온(35℃) 혹은 고온(50℃)을 유지해주는 셰이킹 인큐베이터에서 교반을 진행하면서 발생하는 가스를 유리주사기 혹은 압력계를 이용해서 주기적으로 측정한다. BMP test에 사용되는 미생물배지는 Owen et al., (1979)에 의해 제시된 이후 Shelton and Tiedge, (1984)등에 의해서 개선된 미생물배지 조성이 제안되었다.

BMP test는 실험 대상으로 사용되는 유기물에서 발생 될 수 있는 잠재적 메탄 생량을 확인하기 위한 연구들(M. Luna-delRisco et al., 2011; D.P.Chynoweth et al., 1993; Angelidaki et al., 2004)뿐만 아니라 외부요인의 추가에 따른 혐기성 소화 효율 증대를 확인하기 위한 연구에도 사용되었다(그림 2-4, S Poirier et al., 2017; Y Yang et al., 2017).

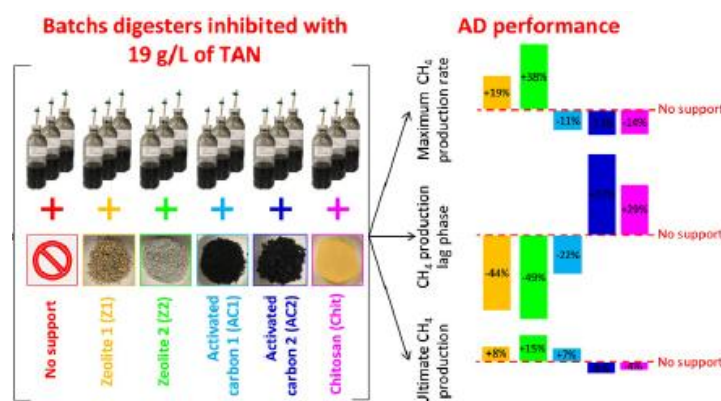


그림 2-4. 담체를 이용한 혐기성 소화 효율 증대 (S Poirier et al., 2017)

## 제 3 장 실험 재료 및 방법

### 3.1. 실험 재료

#### 3.1.1. 활성탄

본 연구는 한국 Carbontech사의 석탄(Coal-based)으로 제작된 활성탄과 미국 Norit사의 석탄 및 토탄(Peat-based)으로 제작된 활성탄을 이용했다(그림 3-1). 등온흡착실험을 통해 최적의 활성탄을 선정 한 이후 선정된 활성탄을 이용하여 흡착 유기물을 이용한 매탄생성 및 개질 실험을 진행했다.



그림 3-1. 본 연구에 사용된 활성탄 (왼쪽부터) Norit사 Coal-based, Peat-based, Carbontech사 Coal-based 활성탄

### 3.1.2. 인공하수

활성탄으로의 유기물의 흡착능 비교, 흡착 유기물의 메탄 생성 확인을 위한 BMP test를 위해 용존 생분해성 유기물을 포함하는 하수를 모사한 인공하수를 제작했다. 인공하수의 조성은 Kim et al., 2002의 논문을 참고하여 DOC농도 42.8 mg/L로 표 3-1과 같이 제작했다. 그리고 용해된 유기물만을 사용하기 위해 제작한 인공하수를 0.45 $\mu$ m filter pater를 이용하여 필터링하여 모든 실험에 사용했다.

표 3-1. 인공하수 조성

Species	Compounds	Concentration (mg/L)
Organic Compounds	Glucose	82.5
	Yeast extract	8.75
	Peptone	8.75
Inorganic Compounds	MnSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.59
	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	4.65
	NaHCO <sub>3</sub>	4.40
	NaCl	12.50
	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	9.16
	KH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	6.25
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.50

### 3.2. 등온흡착실험

활성탄으로의 유기물의 최대흡착능을 구하기 위해 등온흡착실험을 진행했다. 인공하수를 동일한 조성으로 농도를 다르게 하여 40~2700mg/L의 농도로 제작하고 활성탄을 10g/L가 되도록 50mL 코니컬튜브에 활성탄 0.2g에 인공하수 20mL를 넣어 실험을 진행했다. 코니컬튜브는 좌우교반기를 사용하여 140rpm의 속도로 24시간 교반했다(그림 3-2). 이후 0.45μm syringe filter를 이용해 필터링 후 TOC Analyzer(TOC-V-CPH, Shimadzu, Japan)를 이용해 DOC를 측정했다.(그림 3-3).

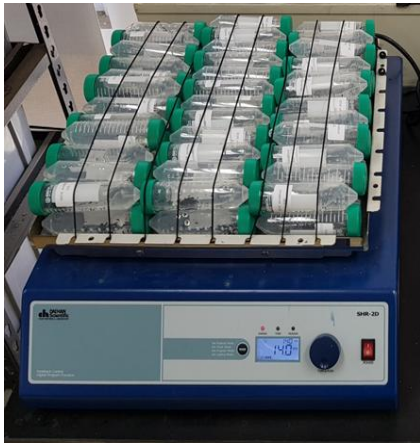


그림 3-2. 등온흡착실험



그림 3-3. TOC-V-CPH

최대흡착능을 구하기 위해 Langmuir model에 결과를 fitting하여 parameter를 구했다. 본 식은 아래 식 (12)과 같다.

$$q_e = \frac{Q_M K_L C_{eq}}{(1 + K_L C_{eq})} \quad (12)$$

$q_e$  : Adsorption capacity (mg/g AC)

$C_{eq}$  : Concentration in liquid phase (mg/L)

$Q_M$  : adsorption maximum capacity (mg/g AC)

$K_L$  : Langmuir constant (intensity of the adsorption isotherm, L/mg)

### 3.3. 흡착 유기물을 이용한 BMP test

흡착된 유기물로부터의 메탄 생성을 보기 위해서 BMP test를 진행했다. BMP test를 위한 접종 미생물은 중량하수처리장의 혐기성 소화조에서 수령한 혐기성 슬러지를 실험 전 5일간 실험온도(35, 50℃)에 적응시킨 후 사용했다. 실험을 위한 영양 배지로는 Shelton and Tiedge (1984)의 영양배지 조성을 사용했다(표 3-2).

표 3-2. 영양 배지의 화학적 조성

Species	Concentration (g/L)	Species	Concentration (mg/L)
Phosphate buffer		Trace metals	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.27	MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0.50
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.35	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.05
Mineral salt		ZnCl <sub>2</sub>	0.05
NH <sub>4</sub> Cl	0.53	CuCl <sub>2</sub>	0.03
		NaMo <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.01
		CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.50
		NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.05
		Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0.05
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.075		
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.1		
FeCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0.02		

250mL Serum bottle(실제 부피 265±1mL)에 영양배지를 접종 미생물과 9:1의 부피비로 100mL가 되도록 넣어주고 기질로는 활성탄에 흡착된 유기물과 대조군으로 인공하수의 Organic Compounds를 동일한 양의 mg-C 만큼 넣어주었다(그림 3-4). 인공하수 유기물 함량에 따른 이론적 메탄 생산량을 계산하기 위해 Yeast extract와 Peptone의 원소 분석(Element analysis)를 진행했다.

BMP test는 중온과 고온에서의 온도 영향을 모두 확인하기 위해서 Shaking incubator에서 35℃, 50℃을 유지하며 140rpm의 속도로 교반해 주면서 실험을 진행했다(그림 3-5).

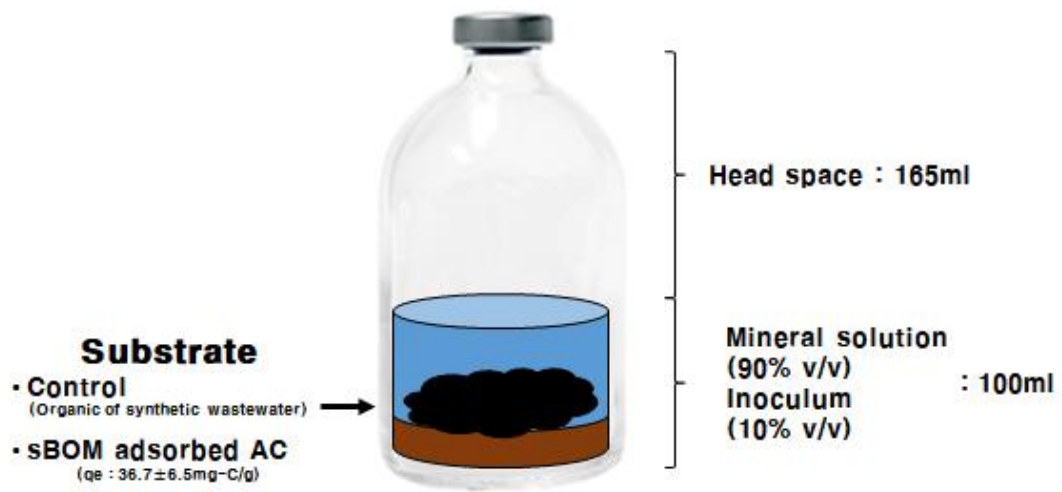


그림 3-4. BMP test 실험 세팅



그림 3-5. Shaking incubator를 이용한 BMP test

### 3.3.1. BMP test 사용 기질

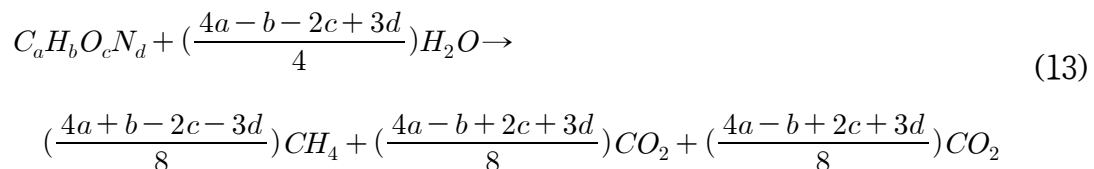
기질로 사용되는 유기물의 양은 여러 논문을 통해 BMP test에 VS 기준으로 하여 적합한 양인 점중물-기질의 비율( $R_{I/S}$ )이 1과 2가 되도록 넣어 주었다(Raposo et al., 2006; Angelidaki et al., 2009; Owen et al., 1979). 그리고 과량의 유기물 투입으로 인한 영향을 확인하기 위해 0.32가 되는 양을 넣어 주었다. 이때 기질의 VS는 인공하수의 대부분을 차지하는 Glucose의 질량을 기준으로 계산하여 동일한 mg-C의 값을 가지도록 넣어주었다(표 3-3).

표 3-3 BMP test 사용 기질

$R_{I/S}$	g-VS	mg-C
2	0.08	32
1	0.16	64
0.32	0.51	204

흡착된 유기물을 기질로 사용하기 위하여 고농도의 인공하수를 이용하여  $39.58 \pm 8.49 \text{ mg-C/g}$ 만큼 유기물을 흡착시킨 활성탄을 사용했다. BMP test에는 유기물 흡착 활성탄의 양을 조절하여 투입되는 기질 유기물을 맞춰주었다.

실험에 사용된 유기물의 이론적 메탄 생산량을 식 (13)의 화학 양론식을 이용해서 계산할 수 있다(Parkin and Owen, 1986).

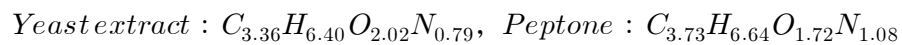


식 (13)을 통해 1몰의 유기물 당 생성되는 메탄의 몰수를 구한 이후 표준상태(STP : Standard Temperature and Pressure, 0°C, 1atm)에서 기체 1몰의 부피인 22.4L를 곱하면 생성되는 메탄의 부피를 구할 수 있다.



이때 실험에 사용되는 유기물 중 화학식을 알고 있는 Glucose( $C_6H_{12}O_6$ )를 제외한 Yeast extract와 Peptone의 원소분석을 위해서 서울대학교 기초과학공동기기원(NCIRF)에 원소분석을 의뢰하여 Flash 2000(Thermo Fisher Scientific, Germany)를 이용하여 C,H,O,N의 함량비를 구하고 이를 바탕으로 각 유기물의 화학식을 구했다.

원소분석을 통해 구한 Yeast extract와 Peptone의 화학식은 아래와 같다.



정확한 이론적 메탄 생산량을 구하기 위해서는 인공하수 들어가는 Yeast extract와 Peptone의 분자량을 통해서 몰수를 계산해야 하지만, 두 유기물은 복합체로서 분자량을 특정할 수 없다. 따라서 인공하수에서 각 유기물이 차지하는 탄소 질량을 바탕으로 비율을 구한 후 유기물 별로 생산 할 수 있는 이론적 메탄 생산량을 구하여 사용 기질 당 발생할 수 있는 이론적 총 메탄 생산량인 373.21mL-CH<sub>4</sub>/g-VS을 구했다.

### 3.3.2. 발생 가스 부피 측정

BMP test를 통해 발생하는 바이오가스의 부피를 측정하기 위해서 압력계와 유리주사기를 결합한 가스측정기를 사용했다(그림 3-6). 가스 발생량은 가스측정기로부터 측정한 가스 발생량과 Serum bottle의 헤드스페이스 부피를 고려해서 계산하며 메탄의 부피는 이 값에 GC-TCD를 통해서 구한 메탄의 농도를 곱하여 계산한다. 이때 계산된 값은 표준상태(STP, 0°C, 1atm) 조건으로 환산하여 나타낸다. 이렇게 환산되어 구해진 메탄 발생량은 사용된 유기물의 휘발성 고형물 당 발생하는 메탄 발생량으로 계산되어 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS로 표현된다.

표준상태 환산식과 가스 발생량을 나타내는 식은 다음 식 (14), (15)와 같다.

$$V_{biogas}(STP) = V_{biogas}(T) \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{760 - P_T}{760} \quad (14)$$

$$V_{biogas} = M_1(V_1 + V_0) - M_0 V_0 \quad (15)$$

$V_{biogas}$  : 직전 가스 측정시점부터 현 시점까지 가스 발생량 (mL)

$T$  : 35°C, 50°C

$P_T$  : 온도  $T$ 에서 포화수증기압 (35°C : 42.2mmHg, 50°C : 92.6mmHg)

$M_1$  : 현 측정시점의 발생가스에 포함된 메탄 농도 (%)

$M_0$  : 직전 측정시점에서 발생가스에 포함된 메탄 농도 (%)

$V_1$  : 현 측정시점에서 측정된 가스 발생량 (mL)

$V_0$  : Serum bottle 내 헤드스페이스 부피 (mL)

### 3.3.3. 발생 가스 조성 분석

발생가스에 포함된 메탄의 농도를 구하기 위해서 500 $\mu$ L gas-tight syringe를 이용하여 Serum bottle에서 발생 가스를 포집한 후 GC-TCD (Gas Chromatography-Thermal Conductivity Detector)에 100 $\mu$ L를 주사하여 가스의 조성을 측정했다. GC-TCD의 운전조건은 표 3-4에 나타내었다.

표 3-4. GC-TCD 운전 조건

Items	Conditions
GC	ACME 6100 (Younglin, South Korea)
Detector type	Thermal Conductivity Detector (TCD)
Column	80/100 Porapak N (Aglient Technologies, USA) 10 ft $\times$ 1/8 in $\times$ 2.1 mm SS
Oven temp.	Initial : 80 $^{\circ}$ C, final : 120 $^{\circ}$ C
Dectector temp.	150 $^{\circ}$ C
Injector temp.	150 $^{\circ}$ C
Carrier gas	Helium (He)

### 3.3.4. Modified Gompertz 식을 이용한 최대 메탄 생산 포텐셜 확인

BMP test를 통해서 구해진 누적 메탄발생량 그래프는 modified gompertz 식을 사용해서 설명될 수 있다(Lay et al., 1997). 미생물을 성장을 나타내기 위한 Gompertz 식과 기질 소비 속도, 메탄 발생 속도를 이용해서 얻은 modified gompertz 식은 미생물이 메탄을 발생하기까지 걸리는 지체기를 고려하는 식으로, BMP test 결과를 fitting 하면 최대 메탄 생산 포텐셜을 포함하는 3개의 미지수를 구할 수 있다.

Modified gompertz 식은 아래 식 (16)과 같으며, 그래프를 도식화 하면 그림 3-6과 같다.

$$M = M_0 \times \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{R_m \times e}{M_0} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (16)$$

$M$  : 누적 메탄 발생량 (mL-CH<sub>4</sub>/g-VS)

$M_0$  : 최대 메탄 생산 포텐셜 (mL-CH<sub>4</sub>/g-VS)

$R_m$  : 메탄 발생 속도 (mL-CH<sub>4</sub>/g-VS · day)

$\lambda$  : 지체기 (lag phase, day)

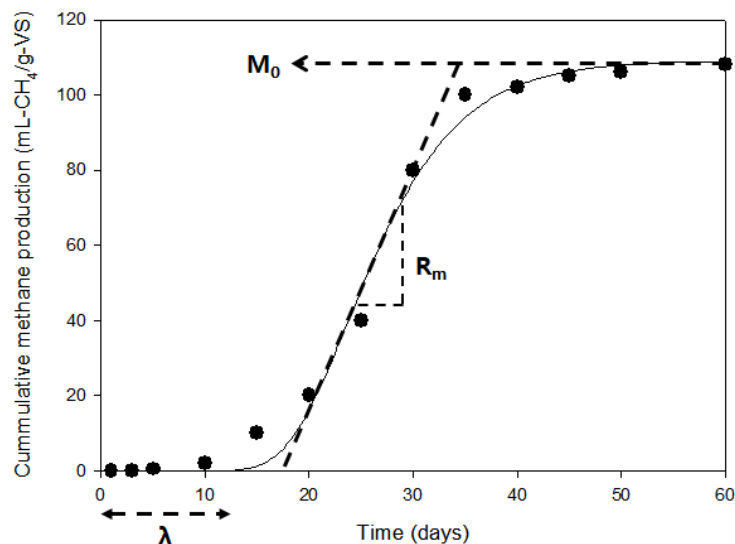


그림 3-6. modified gompertz 식에 fitting 한 BMP test 결과 그래프

### 3.3.5. VFA 및 pH 측정

과량의 유기물( $R_{I/S}$  : 0.32, 204mgC)을 사용한 혐기성 소화가 종료 된 이후 활성탄의 존재에 의한 메탄발생저해 영향을 확인하기 위해 VFA와 pH를 측정했다. BMP test 종료 직후 pH 측정을 하고 VFA 측정을 위해 0.45 $\mu$ m syringe filter를 이용해서 필터링하여 시료 샘플링을 진행했다.

VFA의 측정은 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용해서 진행하고, acetic, propionic, butyric, isobutyric acid를 측정했다. pH 측정을 위해 Orion star A 121 pH meter를 사용하여 측정했다. HPLC의 운전조건은 표 3-5에 나타내었다.

표 3-5. HPLC 운전 조건

Items	Conditions
HPLC	YL 9100 (Younglin, South Korea)
Detector type	UV/VIS 210nm
Column	C18 (4.6*250mm, 5 $\mu$ m)
Oven temp.	80°C
Flow rate	0.6mL/min
Injection volume	20 $\mu$ L
Mobile phase	0.02N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

### 3.4. 활성탄 흡착 유기물의 활용이 메탄생성에 미치는 영향 분석

높은 농도의 유기물,  $R_{1/5}$  1 이하인 0.32(204mgC)의 유기물을 기질로 사용하여 혐기성 소화를 진행할 때 흡착되지 않은 유기물을 기질로 할 시에는 혐기성 소화의 저해가 일어나 메탄생성이 전혀 되지 않지만, 동일한 양의 활성탄에 흡착된 유기물을 기질로 사용하는 경우에는 메탄이 안정적으로 발생하는 것을 확인할 수 있다. 흡착 유기물의 활용이 메탄 생성 과정에서 미칠 수 있는 영향으로는 크게 2가지가 고려될 수 있다.

- (1) 흡착된 유기물을 활용하기 위해서는 탈착이 우선되어야 한다. 이때 느린 탈착 속도가 산 생성 단계의 속도를 조절하여 VFA의 축적 및 pH의 감소를 억제할 수 있다.
- (2) 많은 작용기를 가지고 있는 바이오차의 경우 낮은 토양의 pH 완충능력을 향상시켜 주는 용도로 사용될 수 있다(Shi et al., 2017; Xu et al., 2012). 활성탄 또한 바이오차와 같이 넓은 표면적 안에 다양한 작용기를 가지고 있는 것으로 알려져 있기 때문에, 활성탄 자체가 가질 수 있는 pH 완충능력에 의해 빠른 산 생성과정의 pH 감소를 억제할 수 있다.

위 2가지 영향을 확인하기 위해 흡착 유기물의 탈착 속도 실험, 흡착 유기물의 VFA 생성 속도 실험, 활성탄의 pH 완충능력 측정 실험을 진행했다.

### 3.4.1. 유기물 탈착 속도 실험

활성탄에 흡착된 유기물이 미생물에 의해 분해되기 위해서는 탈착이 우선적으로 이뤄져야 한다(V. Abromaitis et al., 2016; M. Alexander, 1995; O. Aktas and F. Cecen, 2007). 이러한 연구 결과에 따르면 흡착된 용존 생분해성 유기물을 이용한 메탄생성과정에도 탈착이 최우선적으로 일어나야 하고 이는 유기물을 천천히 내어놓을 것이다. 본 연구에서 활성탄에 흡착된 용존 생분해성 유기물을 사용한 혐기성 소화과정의 안정적인 메탄생성의 첫번째 원인으로 흡착 유기물이 느린 속도로 탈착되는 기작이 VFA축적과 pH 감소를 억제하는 것으로 가정하여 흡착 유기물의 탈착 속도를 확인하는 실험을 진행했다.

탈착실험은 고농도의 인공하수를 이용하여  $25.6 \pm 3.17 \text{mg-C/g}$ 만큼 유기물을 흡착시킨 활성탄 0.5g을 50mL 3차 증류수에 넣어 교반시키고 24시간 내 일정 시간마다 샘플링을 진행했다. 탈착이 진행되는 과정에서 농도 평형상태에 도달하여 탈착에 영향을 주는 것을 방지하고, 활성탄과 증류수간의 높은 농도구배를 유지시켜 주기 위해서 샘플링 시기마다 증류수를 교체했다. 혐기성 소화의 실험 온도가 35, 50℃인 것을 고려하여 두 온도에서 탈착 실험을 진행했다.

### 3.4.2. VFA 생성 속도 분석

활성탄에 흡착된 유기물을 사용하여 혐기성 소화를 진행할 때 VFA의 생산 속도를 느리게 하여 VFA 축적에 의한 pH 감소 및 메탄 생산 억제를 완화시킬 수 있는 가능성을 확인하기 위해 VFA 생성 속도 실험을 진행했다.

본 실험 방법은 204mgC의 기질을 사용하는 BMP test와 동일한 조건으로 진행하고 기질로는 인공하수의 Organic compounds와 유기물이 흡착된 활성탄을 넣어주었다. 그리고 VFA 생성 이후 메탄생성균의 활동을 억제하여 VFA가 분해되는 것을 방지해주었다. 메탄생성균을 억제하기 위한 방법으로 pH를 조절해주거나 메탄생성균의 활동을 억제하는 시약을 사용하는 방법이 존재한다. 이 중 pH를 조절하는 방법은 실험 환경의 차이가 생기므로 메탄생성균의 활동을 억제하는 시약으로 알려진 2-Bromoethane sulfonate(BES)를 사용했다. BES의 투여량은 메탄 생성을 완벽하게 억제하기 위해 10mmol/L 투여했다(T.M Webster et al., 2010). 실험 세팅 이후 일정 시간 간격마다 샘플링을 후 0.45 $\mu$ m syringe filter를 이용해 필터링하여 시료 샘플링을 진행했다.

VFA의 측정은 GC-FID(Gas Chromatography - Flame Ionization Detector)를 이용했다. GC-FID의 운전조건은 표 3-6에 나타내었다.

표 3-6. GC-FID 운전 조건

Items	Conditions
GC	7890B (Agilent Technologies, USA)
Detector type	Flame Ionization Detector (FID)
Column	Heliflex AT-Wax (Alltech, USA) 30m $\times$ 0.25mm ID $\times$ 0.25 $\mu$ m
Oven temp.	initial : 100 $^{\circ}$ C, final : 200 $^{\circ}$ C
Dectector temp.	320 $^{\circ}$ C
Injector temp.	240 $^{\circ}$ C
Carrier gas	Helium (He)



### 3.4.3. 활성탄의 pH buffering capacity( $\text{pH}_{\text{buff}}$ ) 분석

활성탄과 비슷하게 다공성으로 다양한 작용기를 가지는 것으로 알려진 바이오차는 작용기에 의해 토양에 투입하여 낮은 토양의 pH 완충능력을 향상시켜주기 위해 사용된다(Shi et al., 2017; Xu et al., 2012). 바이오차와 마찬가지로 활성탄 또한 다양한 작용기를 가지고 있는 물질로 pH 완충능력을 보일 수 있을 것으로 판단된다. 활성탄의 pH 완충능력으로 인해 혐기성 소화 과정에서 떨어질 수 있는 pH에 의한 영향을 완화 하여 안정적인 메탄생성을 가능하게 해줄 것으로 판단된다.

Shi et al., 2017; Aitken and Moody, 1994의 연구에서 바이오차의  $\text{pH}_{\text{buff}}$ 를 구하는 실험 방법을 이용하여 활성탄의  $\text{pH}_{\text{buff}}$ 를 구했다. 본 실험은 HCl과 NaOH의 양을 Solid/Liquid 비를 1:5가 되도록 점차적으로 많이 넣어주어 만드는 적정 곡선을 그리는 방법을 이용한다. 4g의 활성탄을 각각의 50ml 코니컬 튜브에 담아준 이후 0.04M HCl 용액을 8 ~ 19mL씩 넣어준 후 3차 증류수를 이용해서 총 부피가 20mL가 되도록 조절해준다. 이때 Ionic Strength를 최소화 해주기 위해서 0.04M  $\text{CaCl}_2$ 를 넣어준다. 이후 상온에서 7일간 교반시킨 이후 pH를 측정해준다. 그리고 x축은 pH, y축은  $\text{OH}^-$  혹은  $\text{H}^+$  투여량으로 한 그래프의 기울기를 이용해서  $\text{pH}_{\text{buff}}(\text{mmol/kg-pH})$ 를 구한다.

### 3.5. 활성탄의 개질과 표면 특성 분석

용존 생분해성 유기물의 흡착-혐기성 소화 연계를 통한 메탄생성의 효율을 증대시키기 위해서는 용존 생분해성 유기물이 충분히 많은 양이 흡착되는 것이 우선되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 활성탄의 개질을 통하여 흡착능을 효과적으로 향상시키고자 했다. 등온흡착실험을 통해 비개질 활성탄과의 흡착능을 비교하고  $pH_{PZC}$ , BET 및 BJH 분석, FT-IR 분석을 통해 활성탄의 표면 특성을 분석했다. 그리고 개질활성탄을 흡착제로 사용할 시의 메탄 생산량의 차이를 확인하기 위해 32mgC의 유기물을 기질로 하는 BMP test를 진행했다.

#### 3.5.1. $H_2O_2$ 를 이용한 산소를 포함한 작용기 부착 개질

용존 생분해성 유기물과 활성탄간의 수소결합을 통한 흡착능을 향상시키기 위해 활성탄에 산소를 포함한 작용기(O containing Functional group)을 붙여주는 개질을 진행했다. 산소를 포함한 작용기인 Carboxyl, Carbonyl, Hydroxyl group 등을 붙여주는 개질로는 산과 과산화수소를 이용해서 산화시키는 방법이 일반적으로 사용된다(Chun et al., 2007; C Moreno-Castilla et al., 1995; N Zhao et al., 2005). 그 중 본 실험에서는 C Moreno-Castilla et al., 1995의 방법을 참고하여 과산화수소를 이용해서 산화시켜 개질을 진행했다.

개질의 방법으로는 엠버보틀에 30%  $H_2O_2$  solution 100mL와 10g의 활성탄을 넣고 24시간동안 교반시켜 준 후 3차 증류수를 이용하여 충분히 세척해주고 건조시켰다. 이렇게 개질된 활성탄을  $H_2O_2$  modified AC라고 명명했다.

### 3.5.2. 작용기를 제거하기 위한 개질

활성탄 표면에 존재하는 작용기에 의한 정전기적인 영향을 제거하여 표면으로의 흡착을 향상시켜 용존 생분해성 유기물의 흡착능을 향상시키기 위해 표면 작용기를 제거하는(Defunctionalizing) 개질을 진행했다. 활성탄의 작용기를 제거하는 개질을 여러 논문을 통해서 진행된 바가 있다(B Zhang et al., 2015; S Shin et al., 1997; Yao et al., 2015). 이 중 본 실험에서는 Yao et al., 2015의 방법을 참고하여 작용기를 제거하는 개질을 진행했다.

개질의 방법으로 튜브 퍼나스를 사용하여 퀴츠 보트에 활성탄을 담아 준 후 800℃에서 Ar 가스를 흘려주면서 열처리를 1시간동안 진행했다(그림 3-7). 이렇게 개질된 활성탄을 Defunctionalized AC라고 명명했다.



그림 3-7. 활성탄 개질에 사용된 튜브 퍼나스

### 3.5.3. 수산화칼륨과 열처리를 통한 비표면적 및 공극 개질

용존 생분해성 유기물의 활성탄 내 공극으로의 접근성을 향상시키고 흡착 가능한 영역을 증가시키기 위해 활성탄의 공극의 개질을 진행했다. 또한 공극 개질을 통하여 미생물이 접근 할 수 있는 공극이 증가하게 된다면 흡착 유기물의 생분해 효율 또한 증가될 수 있는 가능성을 가질 것이다. 개질의 방법은 활성탄을 활성화시키는 방법으로 이용되는 방법 중 하나인 KOH를 이용하는 방법(J.S. Nazzel et al., 2016; T. Chen et al., 2015; TS Hui et al., 2015)을 이용하고, 그 중 J.S. Nazzel et al., 2016의 논문의 개질 방법을 참고하여 진행했다.

개질의 방법으로는 포화 KOH 용액과 활성탄의 비율이 2, 4가 되도록 하여 3시간 동안 교반을 진행한 후 105℃ 오븐에서 충분히 건조를 해주었다. 그리고 건조된 활성탄을 튜브 퍼나스를 이용하여 N<sub>2</sub>가스를 흘려주면서 800℃에서 1시간동안 열처리를 해주었다. 열처리가 끝난 활성탄은 1M HCl용액과 3차 증류수를 이용해서 세척액의 pH가 중성을 나타낼 때까지 세척해주었다. 이렇게 개질된 활성탄을 KOH 용액과 활성탄 비율에 따라 KOH modified AC (Ratio 2), KOH modified AC (Ratio 4)라고 명명했다.

### 3.5.4. 개질 활성탄의 표면 특성 분석

활성탄의 개질이 성공적으로 되었는지를 확인하기 위해 다양한 활성탄 표면 분석을 진행했다. 활성탄 표면 작용기의 변화 양상을 정성적으로 확인하기 위해서 pH drift method를 이용해서 활성탄 영전하점의 pH( $pH_{PZC}$ )를 측정하고, FT-IR(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) 분석을 수행하고 표면적 및 공극 분포를 확인하기 위해서 BET(Brunauer Emmett Teller) 분석을 진행했다.

$pH_{PZC}$ 를 측정하기 위한 pH drift method는 0.01M NaCl 용액에 0.15g의 활성탄을 넣고 HCl과 NaOH를 이용해서 초기 pH를 2에서 12까지 조절해 준다. 이때  $CO_2$ 에 의한 pH 변화를 막기 위해  $N_2$  가스를 흘려준다. 그리고 48시간동안 교반을 해준 이후에 최종 pH를 측정하여 초기 pH에 대한 그래프를 작성한다. 이렇게 구해진 그래프와  $pH(\text{final})=pH(\text{initial})$ 을 나타내는 직선이 만나는 지점이 활성탄의  $pH_{PZC}$  값을 나타낸다(M.V. Lopez-Ramon et al., 1999; 그림 3-8).

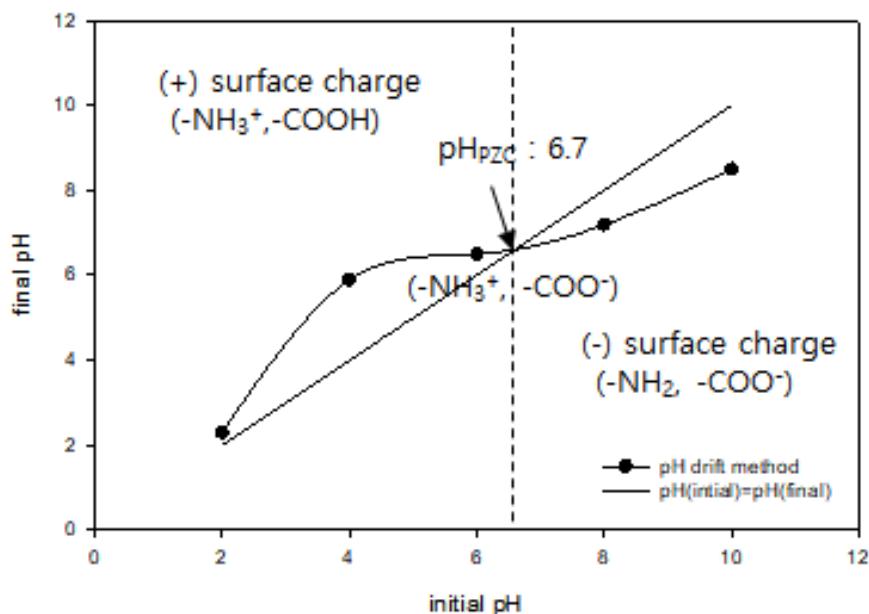


그림 3-8.  $pH_{PZC}$  측정 예시

표면 작용기의 구체적인 정성분석을 위해서 서울대학교 농생명과학공학기기원(NICEM)에 FT-IR 분석을 의뢰했다. FT-IR 분석은 FT-IR Spectrophotometer(Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA)를 이용하여 KBr pellet을 제작하여 분석을 진행했다. FT-IR 분석을 통해 얻은 스펙트럼을 G Socrates, 2004, Yixia Zhang et al., 2012, J.S Nazzel et al., 2016를 참고하여 각 피크를 나타내는 작용기를 확인했다.

표면적 및 공극 분포를 확인하기 위해서 한국 고분자 시험 연구소에 BET 및 BJH 방법을 이용해서 Surface area( $\text{m}^2/\text{g}$ ), Average pore size, Total pore volume, Pore size distribution의 분석을 의뢰했다. BELSORP-Mini 2(MicrotracBEL Corp.)를 사용한 77K의 온도에서  $\text{N}_2$  가스의 가스흡착법을 통해 0.42~200nm의 공극 범위의 분석을 진행했다. 분석에 앞서 영향을 줄 수 있는 수분을 완전 건조시키기 위해서 300℃로 4시간 동안 전처리를 진행했다.

## 제 4 장 실험 결과 및 분석

### 4.1. 적정 활성탄 결정을 위한 등온흡착실험

본 실험에 사용될 후보 활성탄 3종의 등온흡착실험 그래프 및 Langmuir model fitting 결과를 그림 4-1과 표 4-1에 나타내었다. 실험 결과를 통해서 확인한 3가지 활성탄의 최대 흡착능의 크기는 Carbontech coal based 활성탄 > Norit peat based 활성탄 > Norit coal based 활성탄의 순서로 큰 값을 보이는 것을 확인했다. 이 중 Carbontech coal based 활성탄과 Norit peat based 활성탄의 크기는 0.05mg/g의 매우 작은 차이를 보이지만 등온흡착곡선의 초기 기울기를 나타낼 수 있는  $Q_M \times K_L$ 의 값이 Carbontech coal based 활성탄이 약 30배 정도 높은 값을 가지는 것을 확인 할 수 있다. 이 결과는 낮은 농도에서의 흡착능이 Carbontech coal based 활성탄에서 더 높을 것이고, 추후 낮은 농도를 나타내는 실제 하수로의 적용에도 효과적일 것임을 시사한다.

등온흡착실험 결과 Carbontech coal based 활성탄의 최대흡착능 및  $Q_M \times K_L$  값이 가장 높은 값을 나타내므로 적정 활성탄으로 결정하고 이후의 모든 실험은 Carbontech Coal based 활성탄을 이용해서 진행했다.

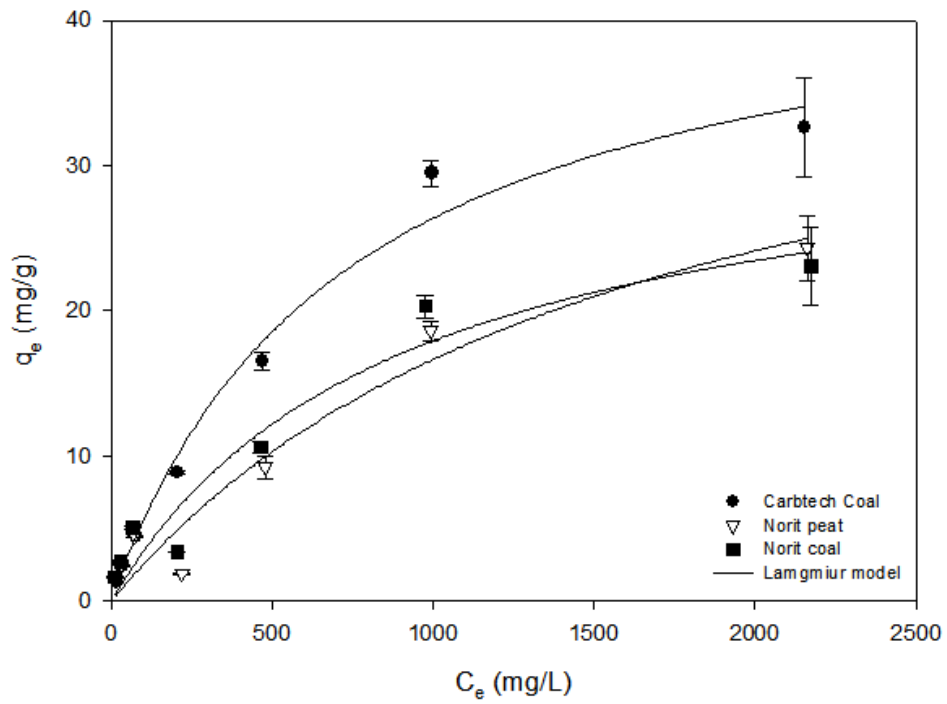


그림 4-1. 후보 활성탄의 등온흡착실험 결과와 fitting된 Langmuir model 곡선

표 4-1. 후보 활성탄의 등온흡착실험 Langmuir model parameter

	$Q_M$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$Q_M \times K_L$	$R^2$
Carbontech Coal based	44.7143	0.0014	0.0626	0.9848
Norit Peat based	44.6667	0.0006	0.0268	0.9453
Norit Coal based	34.5455	0.0011	0.0380	0.9379



## 4.2. 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test

활성탄 흡착 유기물과 흡착하지 않은 유기물(Control)을 이용한 BMP test 결과를 아래 그림 4-2, 4-3와 표 4-2, 4-3에 나타내었다. 실험 결과를 보면 32, 64mgC의 유기물을 기질로 사용하는 경우 Control과 흡착 유기물을 사용하는 경우 모두 메탄이 생성되는 것을 확인했다.

중온소화의 경우 Control에서는 이론적 메탄 생산량 대비 메탄 생성 포텐셜( $M_0/M_{\text{theoretical}}$ )이  $90.42 \pm 3.39$ ,  $88.09 \pm 3.50\%$ 를 보이는 반면 흡착 유기물을 사용하는 경우  $53.30 \pm 6.19$ ,  $45.73 \pm 1.72\%$ 의 낮은 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 고온소화의 경우 Control에서  $71.70 \pm 15.36$ ,  $78.11 \pm 7.17\%$  흡착 유기물을 사용하는 경우  $75.12 \pm 9.48$ ,  $67.58 \pm 7.60\%$ 의 값을 보여 흡착하지 않는 유기물을 사용하는 것과 흡착 유기물을 사용하는 것의 큰 차이가 없다는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 활성탄 흡착 유기물을 이용한 메탄 생성의 경우 고온소화에서 진행하는 것이 효과적일 것이다. 고온소화에서의 메탄 생성이 중온소화에서 보다 잘 일어나는 원인으로는 온도가 높아질수록 활성탄에 흡착된 DOC의 탈착이 잘 일어나는 실험 결과를 보이는 선행 연구(F Su and C Lu, 2007)와 물리적인 흡착은 발열반응이라는 선행연구(G. Mckay, 1996)에 따르면 탈착은 흡열반응으로 온도가 높을수록 잘 일어나게 된다. 따라서 혐기성 소화 과정에서 사용 가능한 기질의 양이 많아져 고온소화에서 메탄 생성 효율이 좋은 것으로 볼 수 있다.

일반적으로 혐기성 소화에 적합한 유기물 양으로 알려진  $R_{I/S}$  1이하인 과량의 유기물(204mgC)을 기질로 사용하는 BMP test 결과, Control에서는 중온소화에서는  $5.11 \pm 1.04 \text{ mL-CH}_4/\text{g-VS}$  ( $1.13 \pm 0.18\%$ )의 메탄이 생성되며 고온소화에서는 전혀 메탄이 생성되지 않는 결과를 확인했다. 그러나 활성탄에 흡착된 유기물을 기질로 사용하는 경우 중온소화에서  $145.61 \pm 5.56 \text{ mL-CH}_4/\text{g-VS}$  ( $39.02 \pm 1.49\%$ ), 고온소화에서  $221.78 \pm 19.63 \text{ mL-CH}_4/\text{g-VS}$  ( $59.43 \pm 5.26\%$ )의 메탄이 생성되는 것을 확인 할 수 있다.

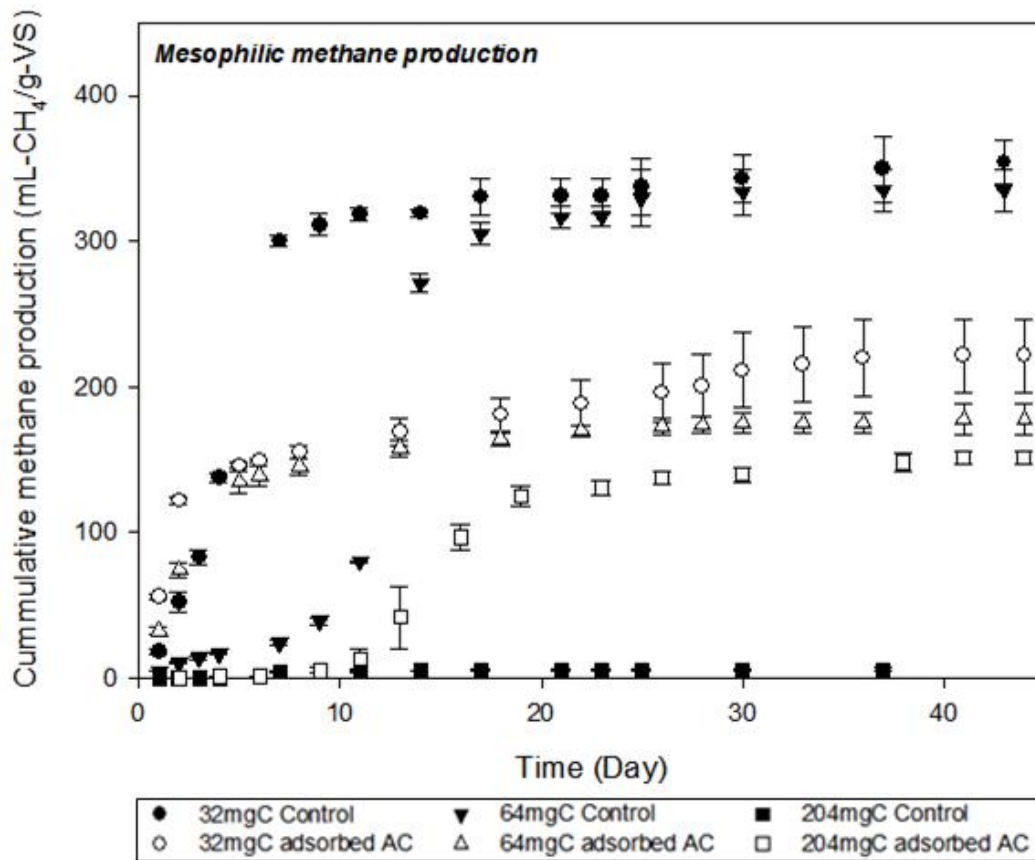


그림 4-2. 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 그래프 (중온소화)

표 4-2. 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 결과 (중온소화)

중온소화 (35°C)	Control		Adsorbed on AC	
	M <sub>0</sub> (mL-CH <sub>4</sub> /g-VS)	M <sub>0</sub> /M <sub>theoretical</sub> (%)	M <sub>0</sub> (mL-CH <sub>4</sub> /g-VS)	M <sub>0</sub> /M <sub>theoretical</sub> (%)
32mgC (R <sub>I/S</sub> : 2)	337.46 ± 12.66	90.42 ± 3.39	198.93 ± 23.11	53.30 ± 6.19
64mgC (R <sub>I/S</sub> : 1)	328.76 ± 13.06	88.09 ± 3.50	170.67 ± 6.43	45.73 ± 1.72
204mgC (R <sub>I/S</sub> : 0.32)	5.11 ± 0.66	1.37 ± 0.18	145.61 ± 5.56	39.02 ± 1.49

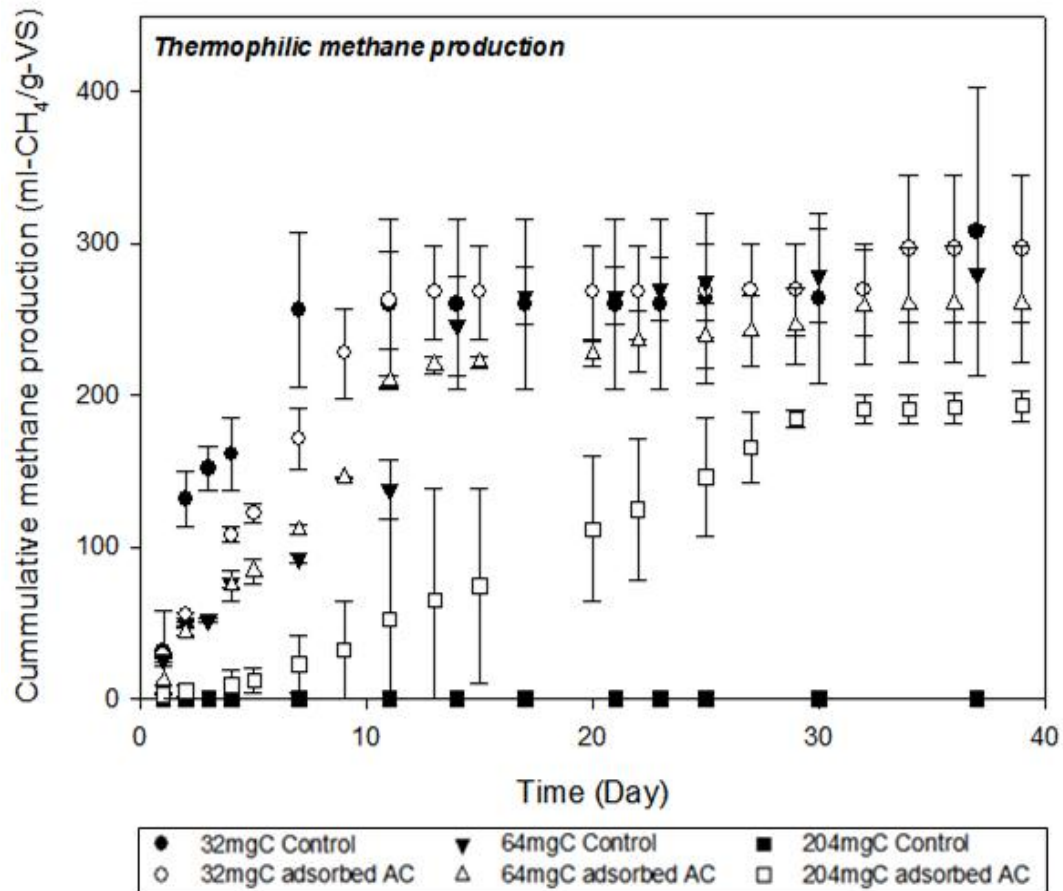


그림 4-3. 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 그래프 (고온소화)

표 4-3. 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 결과 (고온소화)

고온소화 (50℃)	Control		Adsorbed on AC	
	M <sub>0</sub> (mL-CH <sub>4</sub> /g-VS)	M <sub>0</sub> /M <sub>theoretical</sub> (%)	M <sub>0</sub> (mL-CH <sub>4</sub> /g-VS)	M <sub>0</sub> /M <sub>theoretical</sub> (%)
32mgC (R <sub>I/S</sub> : 2)	267.61 ± 57.33	71.70 ± 15.36	280.35 ± 35.39	75.12 ± 9.48
64mgC (R <sub>I/S</sub> : 1)	291.52 ± 26.76	78.11 ± 7.17	252.20 ± 28.35	67.58 ± 7.60
204mgC (R <sub>I/S</sub> : 0.32)	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	221.78 ± 19.63	59.43 ± 5.26

204mgC의 유기물을 사용한 BMP test의 실험 종료 시의 pH 측정 결과 Control이  $4.25 \pm 0.06$ (중온소화),  $3.88 \pm 0.04$ (고온소화)의 값을 가지며, 흡착 유기물을 사용하는 경우  $6.71 \pm 0.01$ (중온소화),  $5.37 \pm 0.35$ (고온소화)의 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. VFA 분석 결과는 pH와 함께 표 4-4에 나타내었다. 이런 결과를 통해서 활성탄에 흡착된 유기물을 사용하는 경우 과량의 유기물을 사용하는 경우 일어날 수 있는 산생성에 의한 메탄 생성 저해 영향을 억제하여 안정적으로 메탄을 발생시킬 수 있다는 것을 확인했다.

표 4-4. 과량의 유기물(204mgC,  $R_{1/5}$ :0.32)을 기질로 한 BMP test의 pH 및 VFA 농도

	중온소화(35℃)		고온소화(50℃)	
	Control	Adsorbed AC	Control	Adsorbed AC
pH	$4.25 \pm 0.06$	$6.71 \pm 0.01$	$3.88 \pm 0.04$	$5.37 \pm 0.35$
Formic acid	$0.00 \pm 0.00$	$0.00 \pm 0.00$	$1.67 \pm 3.55$	$0.00 \pm 0.00$
Acetic acid	$35.37 \pm 2.34$	$0.00 \pm 0.00$	$14.28 \pm 0.29$	$10.02 \pm 8.68$
Propionic acid	$2.30 \pm 0.73$	$0.00 \pm 0.00$	$1.02 \pm 0.29$	$3.25 \pm 0.78$
Butyric acid	$19.22 \pm 0.75$	$0.00 \pm 0.00$	$11.13 \pm 0.43$	$7.87 \pm 2.92$

본 실험 결과에 따르면 활성탄에 흡착된 유기물을 사용한 혐기성 소화를 통해서 메탄 생성이 가능하다는 것을 확인했으며, 활성탄 흡착 유기물을 사용하는 것이 분해과정에서 급격히 떨어지는 pH에 의한 산성화 문제를 막아줄 수 있는 이점을 가지고 있음을 확인했다.

### 4.3. 활성탄 흡착 유기물의 활용이 메탄 생성에 미치는 영향

#### 4.3.1. 흡착 유기물의 탈착 속도 및 VFA 생성 속도

$R_{1/5}$  1 이하의 유기물을 사용하여도 메탄이 안정적으로 발생하는 원인에 대해 ‘흡착된 유기물을 활용하기 위해서는 탈착이 우선되어야 하고 이때 느린 탈착 속도가 산 생성 단계의 속도를 조절하여 VFA의 축적 및 pH의 감소를 억제할 수 있을 것이다’라는 첫 번째 가정을 세웠다. 가정이 타당한지를 확인하기 위해 진행한 유기물 탈착 속도 실험과 VFA 생성 속도 실험 결과를 그림 4-4, 4-5에 나타내었다. 그림 4-4의 흡착 유기물의 탈착 속도 실험 결과를 보면 24시간 내에 더 이상 탈착이 이뤄지지 않는 수준까지 탈착이 일어나며, 35℃의 실험 조건에서는 73.17%, 50℃의 실험 조건에서는 75.06%의 탈착이 일어나는 것을 확인 할 수 있다. 24시간이라는 시간동안 많은 양의 유기물이 탈착되어 나오는 결과를 통해서 느리게 일어나는 탈착에 의해 탈착된 유기물의 산 생성 과정이 천천히 일어나고, 그로 인한 VFA 축적 및 pH 감소를 억제할 수 있을 것이라는 첫번째 가정이 타당하지 않다는 것을 확인 할 수 있다. 또한 73.17%, 75.06%로 탈착된 유기물의 양은  $R_{1/5}$ 로 계산해 보았을 때 0.2정도의 값을 가지는 메탄 생산이 일어나지 않을 수 있는 정도의 많은 양으로 충분히 메탄 생성이 일어나지 못하는 수준의 결과를 보일 수 있다.

그림 4-5의 VFA 생성 속도 실험 결과를 나타낸 그래프를 보면 흡착된 유기물을 이용하여 혐기성 소화를 진행하는 것은 속도에 영향을 주는 것이 단순히 양적인 차이만을 보이는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 탈착실험 결과를 통해 확인할 수 있는 것처럼 흡착된 유기물은 약 75% 내외의 탈착율을 보이고 이로 인해 생성되는 VFA의 양이 적게 나타나는 것으로 볼 수 있다.

첫 번째 가정의 영향을 확인하기 위해서 시행한 두 가지 실험 결과를

통해서 볼 때  $R_{ij/s}$  1 이하의 유기물을 기질로 사용하는 경우에 흡착된 유기물의 탈착 속도 및 그로 인한 VFA 생성 속도 천천히 일어나서 VFA 축적 및 pH 감소를 억제할 수 있을 것이라는 가정은 적합하지 않다는 것을 확인했다.

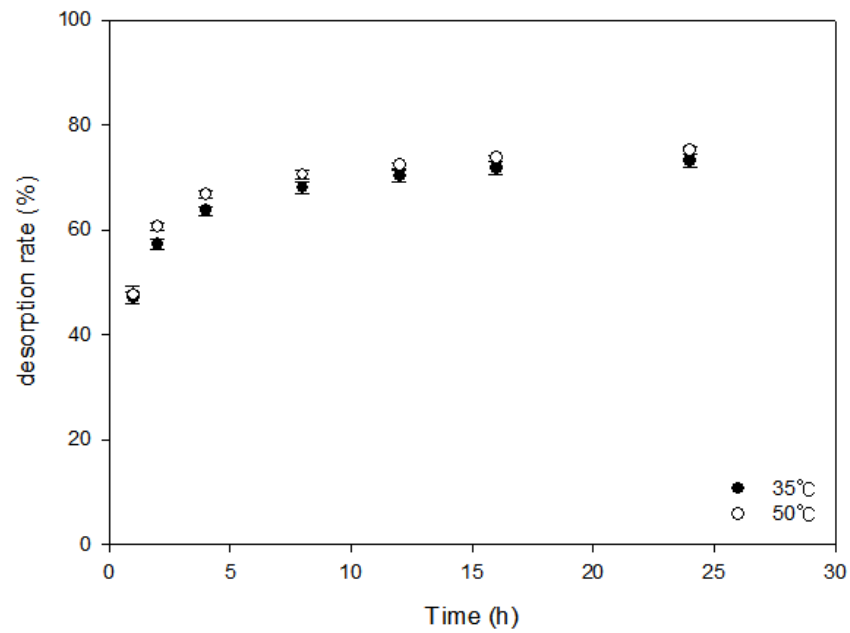


그림 4-4. 활성탄 흡착 유기물의 탈착 속도 결과 그래프

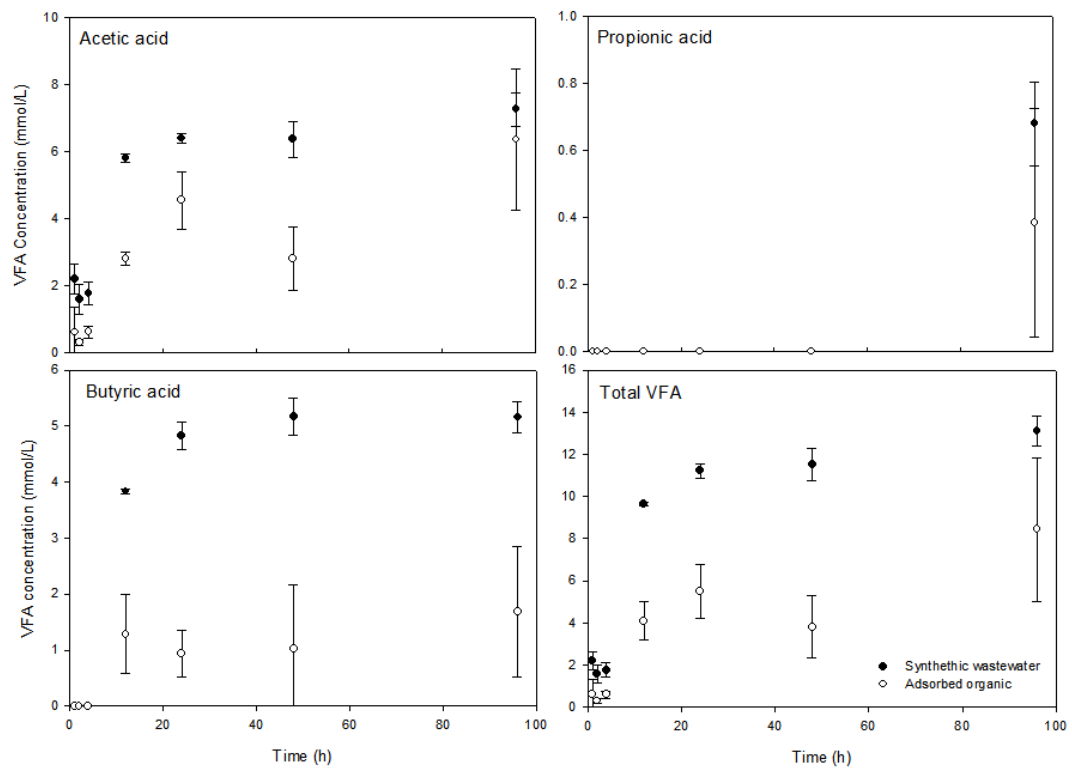


그림 4-5. 흡착 및 비흡착 유기물을 이용한 VFA 생성 속도 결과 그래프

#### 4.3.2. 활성탄의 pH buffering capacity

$R_{1/S}$  1 이하의 유기물을 사용하여도 메탄이 안정적으로 발생하는 원인에 대해 ‘활성탄이 자체적으로 가질 수 있는 pH 완충능력에 의해 많은 양이 투입되어도 메탄 생성이 억제되지 않을 것’이라는 두 번째 가정을 세우고 그 실험 결과를 그림 4-6에 나타내었다.

활성탄의 pH 완충능력을 구하기 위한 실험 결과 활성탄의  $pH_{buff}$ 는 103.13mmol/pH-kg이라는 결과를 구했다. 바이오차를 이용한 토양의 pH 완충 능력을 향상시켜주는 기존의 실험들에서 바이오차를 사용하기 전에 비해 1.5배 ~ 3배 정도 향상되어  $pH_{buff}$ 를 34.6~38.6 mmol/pH-kg의 값을 가지는 것에 비하면 활성탄이 가지고 있는  $pH_{buff}$ 는 매우 높은 값을 나타내는 것을 확인 할 수 있다. 또한 투입된  $H^+$  양이 80mmol/kg을 나타내는 0.04M HCl 8mL를 넣어준 경우의 pH가 1.8이지만 활성탄이 존재하는 경우에 7.3의 pH를 가지는 결과를 보면 활성탄이 존재하는 경우에 pH가 급격하게 떨어지는 것을 충분히 억제해 줄 수 있다는 것으로 볼 수 있다.

이런 결과는 두 번째 가정에 기술한 것처럼 활성탄이 가지고 있는 pH 완충능력에 의해서 탈착되어 나온 과량의 유기물이 분해되어 생성되는 산에 의한 pH 감소를 완화시켜 메탄 생성의 저해가 일어나지 않도록 하는 것으로 볼 수 있다. 이 뿐만 아니라 혐기성 소화에 활성탄을 이용하는 경우는 활성탄의 담체로서의 역할로 메탄 발생 효율을 증대시키거나 (S Poirier et al., 2017) Direct Interspecies Electron Transfer(DIET)로 인한 메탄 발생 효율이 증가(S Zhang et al., 2017)되었을 가능성 또한 배제할 수 없다.



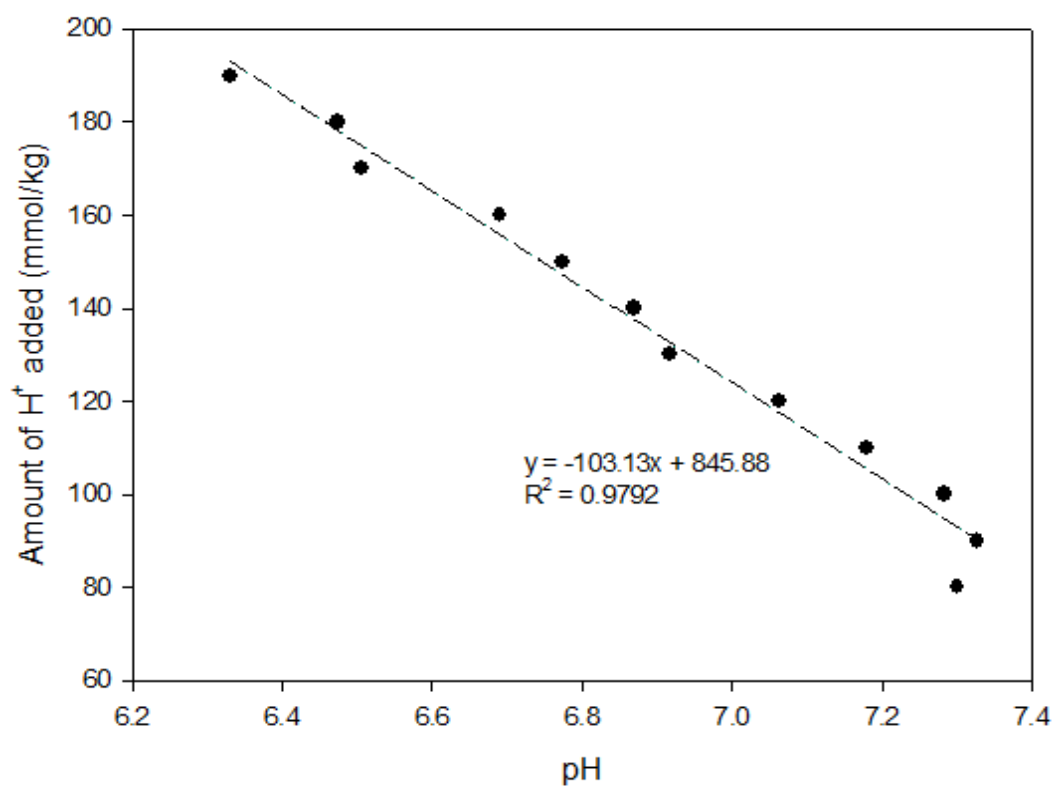


그림 4-6. 활성탄의 pH buffering capacity

## 4.4. 용존 생분해성 유기물의 흡착능 향상을 위한 활성탄의 개질

### 4.4.1. 개질 활성탄의 표면 특성 분석( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , FT-IR)

활성탄의 개질을 통한 표면의 특성을 확인하기 위해 진행한  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  측정 결과(그림 4-7)를 보면 KOH modified AC (Ratio 2), (Ratio 4)와 Defunctionalized AC의  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 는 7.45, 8.31, 8.85로 Unmodified AC의  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 인 7.10보다 커졌으며,  $\text{H}_2\text{O}_2$  modified AC의  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 는 4.99로 낮아진 것을 확인 할 수 있다.  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 의 크기는 활성탄의 산소 함량과 연관되어 있으며,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 가 낮아질수록 활성탄의 산소 함량은 증가한다.(그림 4-8, M.V. Lopez-Raman et al., 1999). 활성탄 표면에 존재하는 산소의 함량이 증가한다는 것을 활성탄 표면에 산소를 포함한 작용기(-OH, -COOH 등)의 양이 늘어나는 것으로 볼 수 있다.  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 의 측정결과를 바탕으로 활성탄의 표면 개질 결과를 해석하면  $\text{H}_2\text{O}_2$  modified AC의 경우 개질로 인해 산소를 포함한 작용기가 증가한 것을 확인할 수 있으며, Defunctionalized AC, KOH modified AC (Ratio 4), (Ratio 2) 순으로 산소를 포함한 작용기가 감소한 것을 확인 할 수 있다.

활성탄 표면의 작용기의 종류, 양을 FT-IR 분석을 통해 정성적으로 확인했다(그림 4-9). Defunctionalized AC와 KOH modified AC (Ratio 2), (Ratio 4)의 분석 결과를 보면 Aromatic carboxylic acid를 나타내는  $800\text{cm}^{-1}$  피크와 Alcohol C-O stretching을 나타내는  $1080\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 감소하는 것을 확인했다. 이 결과는  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 의 측정 결과를 통해 확인한 것과 같이 산소를 포함한 작용기가 활성탄의 개질 과정에서 감소한 것을 확인했다. 또한 이 세 가지 개질 활성탄에서 NH group stretching을 나타내는  $1570\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 발견되지 않는 것으로 보아 NH 작용기가 제거된 것을 확인했다. 그리고 chemisorbed  $\text{CO}_2$ 를 나타내는  $1650\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 Defunctionalized AC와 KOH modified AC (Ratio 4)에서 증가한 것으

로 보아 CO<sub>2</sub>가 흡착될 수 있는 영역의 증가가 일어났다는 것을 볼 수 있다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modified AC의 FT-IR 결과 1080cm<sup>-1</sup> 피크가 소폭 증가했으며, OH group stretching of physisorbed water을 나타내는 3440cm<sup>-1</sup>의 피크가 증가한 것을 통해서 pH<sub>PZC</sub> 측정 결과를 통해 확인한 것과 같이 산소를 포함한 작용기가 증가했다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 OH group stretching of physisorbed water를 나타내는 3440cm<sup>-1</sup>피크는 물리적 흡착으로 존재하는 물에 의한 피크로도 고려할 수 있다. 따라서 Defunctionalized AC에서 증가한 3440cm<sup>-1</sup>의 피크는 단순히 OH functional group에 의한 것이 아닌 물이 존재할 수 있는 영역의 증가로 인한 영향을 받은 것으로 볼 수 있다.

이 결과를 통해서 Defunctionalized AC를 만드는 개질을 성공적으로 작용기를 제거했음을 확인했고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modified AC의 개질의 결과 산소를 포함한 작용기가 증가했음을 확인 할 수 있다. 또한 공극의 개질을 위해서 진행한 KOH modified AC (Ratio 2), (Ratio 4)의 표면 특성이 개질에 의해서 산소를 포함한 작용기가 감소했으며, 물의 물리적 흡착과 CO<sub>2</sub>의 화학적 흡착이 일어날 수 있는 영역의 증가가 일어났음을 확인할 수 있다.

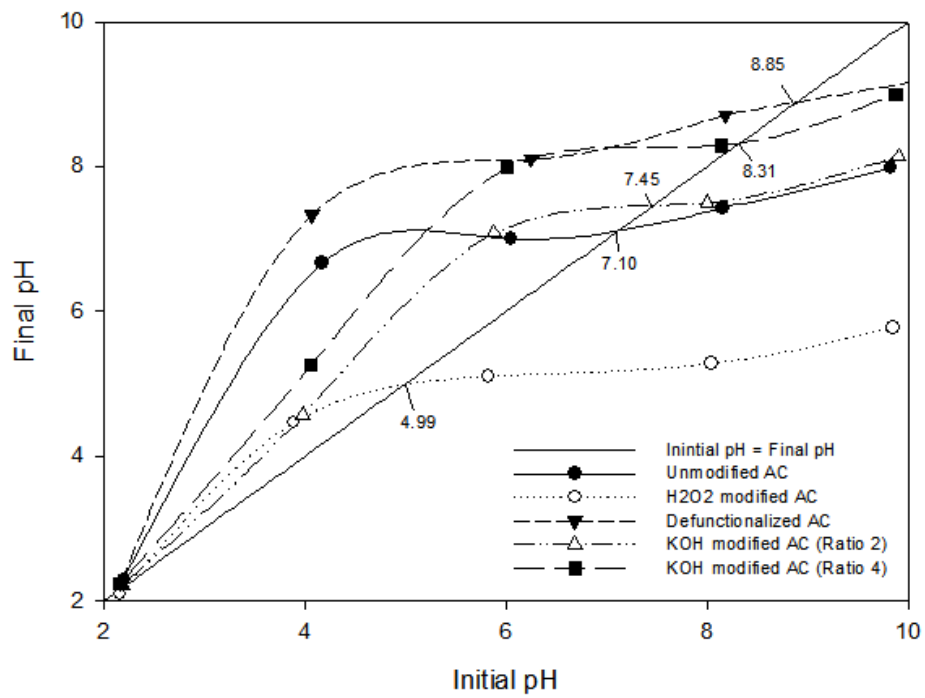


그림 4-7. pH drift method를 이용한  $pH_{PZC}$  측정 결과

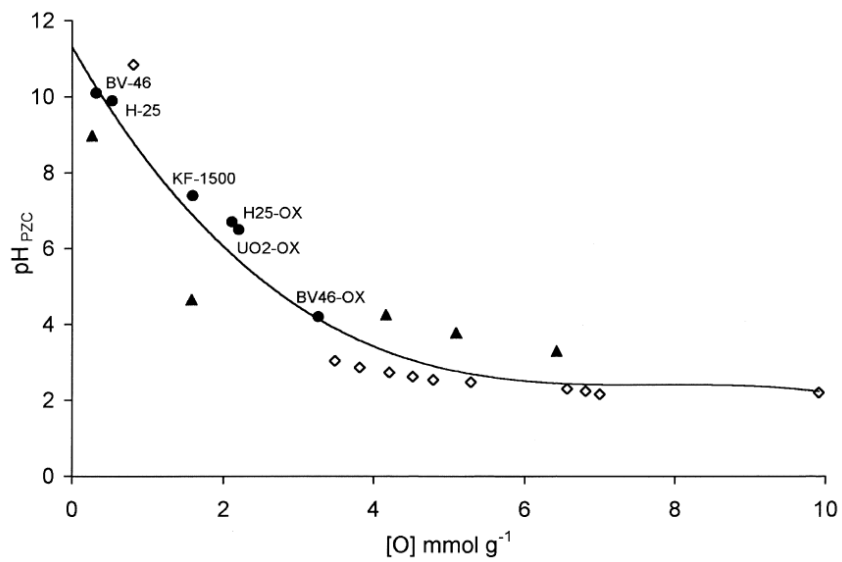


그림 4-8.  $pH_{PZC}$ 와 활성탄의 산소 함량간의 관계  
(M.V. Lopez-Raman et al., 1999)

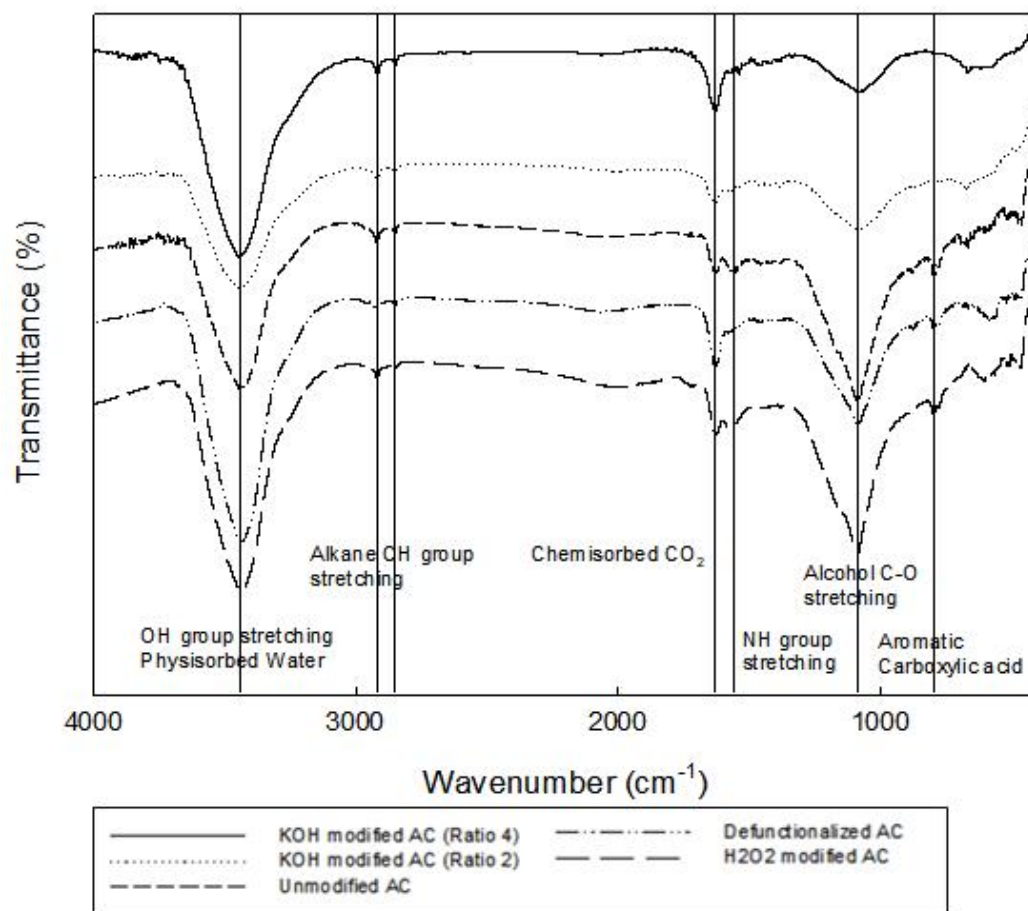


그림 4-9. FT-IR 분석 결과

#### 4.4.2. 개질 활성탄의 표면 특성 분석(비표면적, 공극분포)

활성탄의 비표면적 및 공극 분포를 확인하기 위해 진행한  $N_2$  가스흡착법의 결과를 BET 및 BJH방법을 이용해 분석한 결과를 표 4-5와 그림 4-10에 나타내었다. 표 4-5에 나타낸 것과 같이 개질 결과  $H_2O_2$ 를 이용한 산소를 포함한 작용기를 붙여주는 개질과 작용기 제거 개질의 경우 비표면적이 소폭 감소했음을 확인할 수 있으며 total pore volume 또한 감소한 것을 확인할 수 있다. KOH를 이용한 개질의 경우 KOH와 활성탄의 비율을 2와 4로 진행한 두 활성탄 모두 비표면적과 total pore volume이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다.

활성탄의 공극 크기의 차이를 나타낸 그림 4-10에 나타낸 pore size distribution 결과를 보면 micropore인 2nm이하의 공극 사이즈를 가지는 영역이  $H_2O_2$  modified AC와 Defunctionalized AC에서 감소한 것을 확인할 수 있으며 KOH modified AC에서는 증가한 것을 볼 수 있다. 이에 더해 0.7nm이하의 크기를 가지는 micropore가 생겨난 것을 추가적으로 확인할 수 있다. 2nm-50nm의 mesopore를 나타낸 부분의 결과를 보면 KOH modified AC (Ratio 4)를 제외하고는 모두 미개질 활성탄에 비해 감소한 것을 확인할 수 있다.

표 4-5. 활성탄의 표면 특성 분석 결과 (BET method)

	Specific Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Mean Pore diameter (nm)
Unmodified AC	1170	0.68	2.34
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> modified AC	1120	0.66	2.37
Defunctionalized AC	1052	0.58	2.19
KOH modified AC (Ratio 2)	1480	0.76	2.05
KOH modified AC (Ratio 4)	1720	0.91	2.12

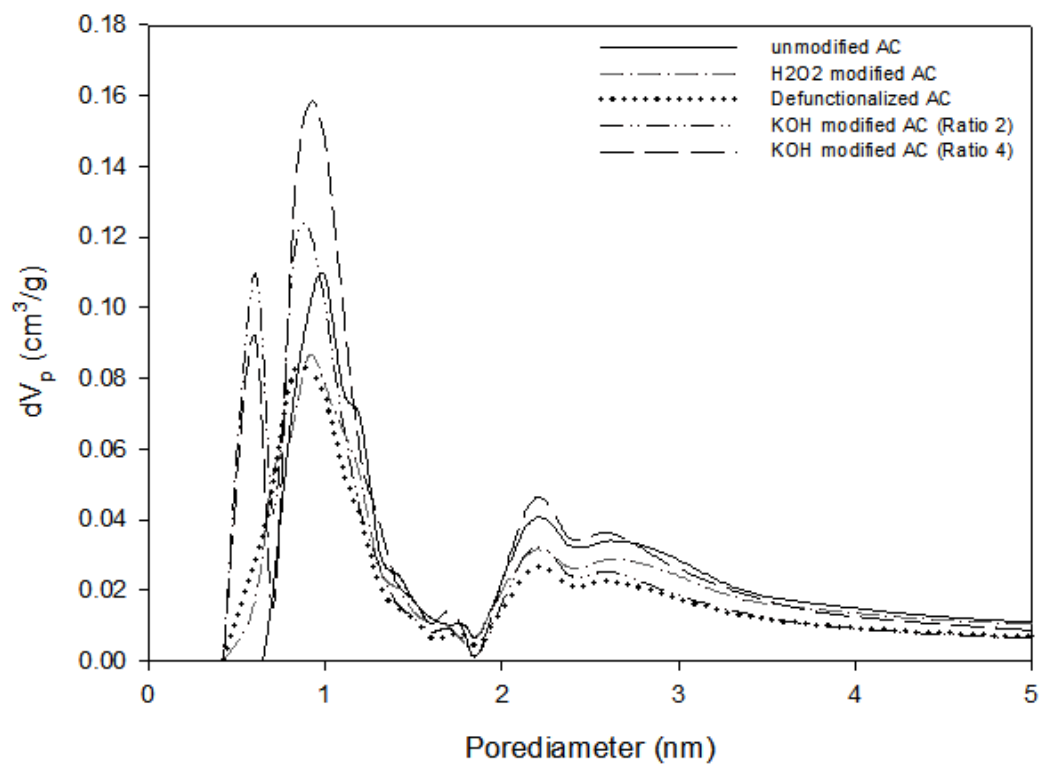


그림 4-10. 활성탄 공극 분포 그래프 (BJH method)

#### 4.4.3. 개질 활성탄의 등온흡착실험

3가지 개질 방법을 이용해서 개질한  $\text{H}_2\text{O}_2$  modified AC, Defunctionalized AC, KOH modified AC (Ratio 2), KOH modified AC (Ratio 4)와 개질하지 않은 Unmodified AC (Carbontech Coal based AC)의 등온흡착실험 결과를 아래 그림 4-11와 표 4-6에 나타내었다. 실험 결과를 통해 확인한 최대 흡착능의 크기는 KOH modified AC (Ratio 4) > KOH modified AC (Ratio 2) > Defunctionalized AC >  $\text{H}_2\text{O}_2$  modified AC > Unmodified AC의 순서로 큰 값을 가지는 것을 확인했다.

용존 생분해성 유기물은 전하를 띠고 있지 않아 활성탄과 정전기적 인력에 의한 흡착은 일어나지 않을 것으로 판단되며, 주로 수소결합, 반데르발스의 힘에 의한 물리적 흡착이 주요 흡착 기작으로 작용할 것으로 판단된다.

$\text{H}_2\text{O}_2$  modified AC의 흡착실험결과를 보면 용존 생분해성 유기물의 흡착에 수소결합이 영향을 미치는 것을 확인 할 수 있다. 개질로 인해 산소를 포함한 작용기가 증가한 것이 확인 되었으며, 비개질 활성탄에 비해 12.9% 정도의 흡착능이 향상되었다. BET surface area 분석 결과 비표면적과 공극 부피가 감소했음에도 불구하고 흡착능이 향상된 결과를 통해 산소를 포함한 작용기의 증가가 용존 생분해성 유기물의 수소결합을 통한 흡착능 향상에 영향을 주었다고 볼 수 있다. 그러나 수소결합에 의한 흡착은 다른 개질 방법에 비해 큰 요인으로 작용하지 않는 것으로 보여진다. 산소를 포함한 작용기를 늘려준  $\text{H}_2\text{O}_2$  modified AC의 경우 Unmodified AC보다 약 12.9% 정도의 흡착능 향상을 보였으나 이 수치는 다른 개질 방법에 비하면 크게 향상된 수치는 아니다.

작용기를 늘려준 개질과 반대로 작용기를 제거하는 개질을 진행한 Defunctionalized AC의 흡착능은 30.9% 정도 향상된 것을 확인 할 수 있다. 이 결과를 통해 용존 생분해성 유기물의 흡착에 작용기가 존재하여 수소결합을 일으키는 것보다 작용기의 제거를 통해서 활성탄 표면으로 직접 흡착될 수 있는 영역을 향상시켜주는 것이 더욱 효과적인 것을 확



인할 수 있다. 직접 흡착될 수 있는 영역을 향상시켜주는 것이 더욱 효과적인 것을 확인할 수 있다. 또한 BET surface area 분석 결과를 보면  $H_2O_2$ 를 이용한 개질보다 비표면적 및 공극부피가 크게 감소했음에도 불구하고 더 높은 흡착능의 향상을 보이는 것을 통해 활성탄의 작용기의 감소는 용존 생분해성 유기물의 흡착능 향상에 크게 기여하는 것을 확인할 수 있다. 산소를 포함한 작용기의 증가가 유기물의 흡착을 감소시키며, 이러한 원인은 이러한 영역으로 유기물보다는 물분자의 흡착을 선호하기 때문이라는 연구 결과(Jeirani et al., 2017)를 바탕으로 보았을 때 산소를 포함한 작용기의 감소는 활성탄 표면에서 물 분자와의 흡착을 선호하는 영역의 감소로 유기물의 흡착이 향상된 것으로 볼 수 있다. 또한 활성탄의 소수성 증가로 인해 표면의 물분자를 더 잘 밀어낼 수 있어 유기물의 흡착을 향상시킬 수 있다(Jeirani et al., 2017).

KOH를 이용한 개질의 경우 흡착능이 147%(Ratio 2), 194%(Ratio 4) 향상된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 보이는 원인을 복합적으로 고려할 수 있다. KOH modified AC의  $pH_{PZC}$ , FT-IR 결과 Defunctionalized AC와 유사하게 작용기가 제거되었음을 확인할 수 있다. 이러한 개질에 의해서 Defunctionalized AC와 유사하게 작용기의 제거에 의해 용존 생분해성 유기물이 활성탄의 표면에 더 쉽게 흡착될 수 있는 영향을 받았을 것으로 판단된다. 작용기에 의한 영향 외의 다른 원인으로는 KOH를 이용한 개질에 의해 비표면적과 유기물이 흡착될 수 있는 공극의 증가 및 생성에 의해 용존 생분해성 유기물이 흡착될 수 있는 영역이 크게 증가한 것이 다른 개질 활성탄에 비해 큰 흡착능 향상에 기여했을 것으로 판단된다.

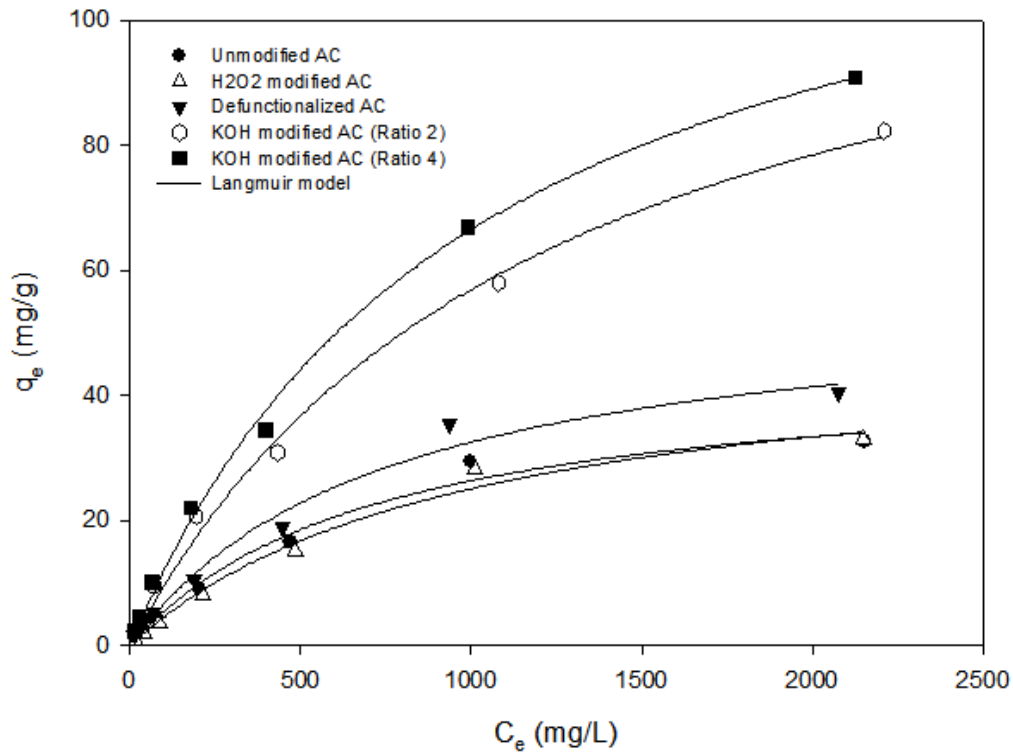


그림 4-11. 개질 활성탄의 등온흡착실험 결과와 fitting된 Langmuir model 곡선

표 4-6. 개질 활성탄의 등온흡착실험 Langmuir model parameter

	$Q_M$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$Q_M \times K_L$ (L/g)	$R^2$
Unmodified AC	44.7143	0.0014	0.0626	0.9848
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> modified AC	50.5000	0.0010	0.0505	0.9879
Defunctionalized AC	58.5385	0.0013	0.0761	0.9839
KOH modified AC (Ratio 2)	110.4000	0.0010	0.1104	0.9957
KOH modified AC (Ratio 4)	131.4000	0.0010	0.1314	0.9970

#### 4.4.4. 개질 활성탄을 이용한 BMP test

개질 활성탄을 이용해 진행한 활성탄 흡착 유기물을 기질로 하는 BMP test 결과를 아래 그림 4-12와 표 4-7에 나타내었다. 실험 결과를 보면  $H_2O_2$  modified AC > Defunctionalized AC > KOH modified AC (Ratio 4) ≙ KOH modified AC (Ratio 2) > Unmodified AC의 순으로 메탄 생성 포텐셜의 차이를 보이는 것을 확인 할 수 있다.

이러한 결과를 보이는 원인으로는 낮은 흡착제 투여량을 가질 때 높은 탈착 효율을 보일 수 있다는 연구 결과(Ha and Vinitnantharat, 2000)를 통해 유추할 수 있다. 흡착능이 향상될수록 동일한 양의 유기물을 넣어 주는데 필요한 활성탄의 양이 감소하게 되고, 이로 인해 세팅되는 보틀 내에 낮은 흡착제 투여량을 가지게 되어 탈착 효율이 향상 된다. 이로 인해 미생물이 사용 가능한 형태로 탈착 되어 나오는 유기물의 양이 많아져 개질 활성탄을 이용하는 경우 더 높은 메탄 생성 효율을 보일 수 있다.

그러나 개질활성탄간의 메탄 생성 포텐셜의 값을 보면 흡착능이 높아 질수록 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Unmodified AC에 비해 흡착능이 향상되어 탈착효율의 향상으로 인한 미생물 활용 가능한 유기물의 증가라는 이득은 얻을 수 있지만, 개질된 활성탄의 흡착능이 많이 향상되는 경우 활성탄 표면에서 유기물을 붙잡고 있는 힘이 강해져 오히려 탈착이 일어나는 것 자체를 방해하는 것으로 판단된다.

따라서 활성탄의 개질을 통해서 하수 내 존재하는 용존 생분해성 유기물의 흡착능을 효과적으로 향상시킬 수 있으나 미생물을 이용한 생분해를 위해서는 단순 흡착능의 향상이 아닌 충분한 탈착 또한 병행되어야 한다. 흡착 유기물의 효과적인 활용을 위한 흡착제를 개발하기 위해서는 흡착과 더불어 충분한 탈착을 일으킬 수 있는 방향의 개발이 함께 이뤄진다면 더욱 효과적으로 흡착-흡기성 소화 연계를 통한 메탄생성이 가능할 것이다.

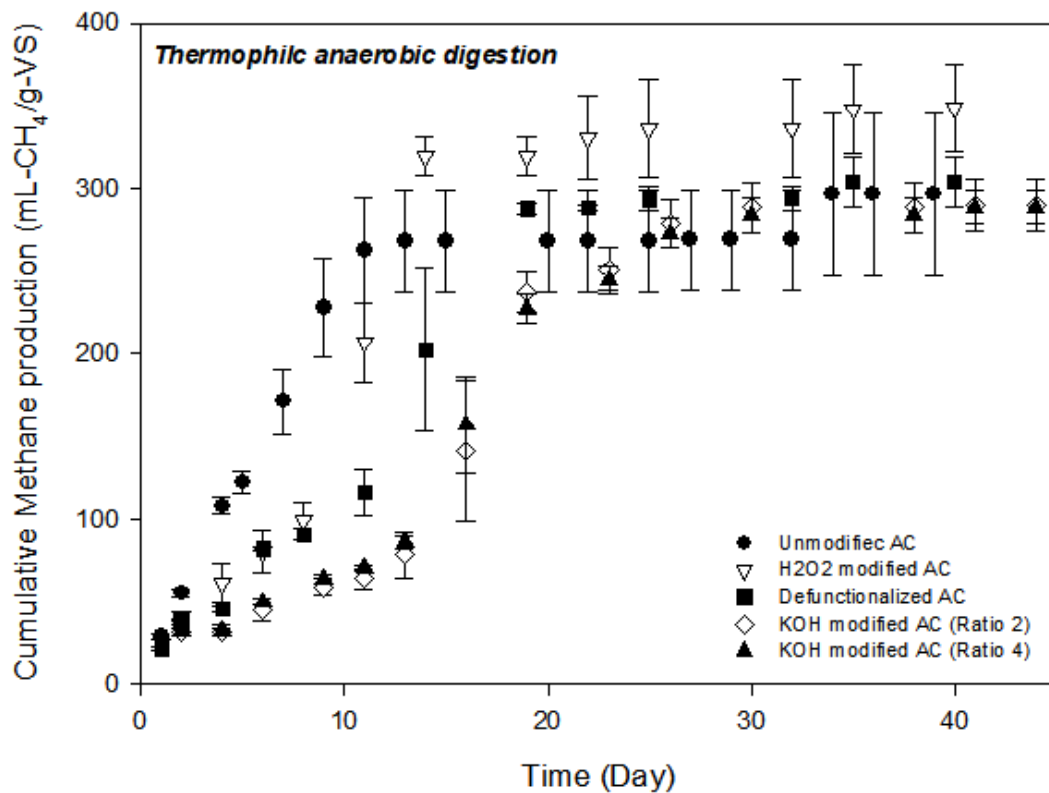


그림 4-12. 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 그래프 (개질 활성탄)

표 4-7. 활성탄 흡착 유기물을 이용한 BMP test 결과 (개질 활성탄)

고온소화 (50℃)	$M_0$ (mL-CH <sub>4</sub> /g-VS)	$M_0/M_{\text{theoretical}}$ (%)
Unmodified AC	$280.35 \pm 35.39$	$75.12 \pm 9.48$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> modified AC	$349.54 \pm 27.98$	$93.66 \pm 7.50$
Defunctionalized AC	$315.69 \pm 6.97$	$84.59 \pm 1.87$
KOH modified AC (Ratio 2)	$301.32 \pm 17.37$	$80.74 \pm 4.65$
KOH modified AC (Ratio 4)	$301.44 \pm 13.41$	$80.77 \pm 3.59$

## 제 5 장 결 론

본 연구는 일반적으로 생물학적 처리 공정을 통해 에너지를 소비하여 제거되는 용존 생분해성 유기물을 이용한 혐기성 소화를 통해 지속가능한 방향으로 하수처리공정을 발전시키기 위한 방법으로 용존 생분해성 유기물의 흡착-혐기성 소화를 연계한 메탄 생성의 가능성을 제시하고자 했다. 이를 위하여 ① 활성탄에 흡착된 유기물을 이용한 메탄 생성 가능성을 확인하기 위해 BMP test와 ② 활성탄 흡착 유기물 사용의 이점을 확인하기 위한 탈착 실험, VFA 생성 속도 실험, 활성탄의 pH buffering capacity 실험을 진행하고 ③ 용존 생분해성 유기물의 흡착능 향상을 위한 개질 방법을 찾기 위한 3가질 개질을 진행했다.

본 연구를 통해 도출한 결과를 아래에 나타내었다.

(1) 활성탄 흡착 유기물을 사용한 BMP test 결과는 표 4-1, 4-2에 나타난 것과 같이 안정적으로 메탄이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 중온 소화보다 고온소화에서 흡착 유기물을 사용한 메탄 생성의 효율이 좋았으며, 과량의 유기물(204mgC,  $R_{ijs}$  0.32)을 사용하는 경우 활성탄 흡착 유기물을 사용하게 되면 산성화에 의한 메탄 생성이 저해되지 않는 이점을 보이는 것을 확인했다.

(2) 과량의 유기물(204mgC,  $R_{ijs}$  0.32)을 사용하는 경우 활성탄에 흡착 여부에 따른 차이의 원인을 파악하기 위해 진행한 실험의 결과 유기물의 탈착은 24시간 내에 평형 상태에 이르는 빠르게 탈착이 되며, VFA 생성 속도는 속도의 차이 없이 양적인 차이만을 보이는 것을 확인했다. 이 결과는 탈착 속도와 VFA 생성 속도는 영향을 주지 않는다. 그러나 활성탄 자체가 가질 수 있는 pH 완충능력에 의해 급격하게 떨어질 수 있는 pH 감소를 억제해주고 이로 인해 메탄 생성 저해를 막아줄 수 있는 것으로

판단된다.

(3) 용존 생분해성 유기물의 흡착능을 향상시키기 위해 진행한 개질의 결과 KOH modified AC (Ratio 4) > KOH modified AC (Ratio 2) > Defunctionalized AC > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modified AC > Unmodified AC 의 순으로 높은 흡착능을 보이는 것을 확인했다. 개질의 효과를 확인하기 위해 진행한 pH<sub>PZC</sub> 측정, FT-IR 분석, BET 분석 결과 용존 생분해성 유기물의 흡착능을 향상시키기 위해서는 비특이적 흡착인 반데르발스 힘에 의한 흡착이 잘 일어나도록 해주기 위해 흡착이 일어날 수 있는 영역을 늘려주고 작용기에 의한 반발력을 감소시키기 위해 작용기 자체를 제거하는 개질이 효과적이라는 결론을 얻었다.

이러한 결과에 따라 본 연구는 일반적으로 혐기성 소화에 사용되는 유기성 폐기물이 아닌 하수에 낮은 농도로 존재하는 용존 생분해성 유기물을 흡착하고 이를 이용하여 메탄 생성을 할 수 있다는 새로운 혐기성 소화의 가능성을 확인하고 새로운 방향성을 제시했다. 이러한 새로운 접근 방법은 기존 하수 내 sBOM의 처리-제거(Treat-to-Remove)의 개념에서 농축-재생(Trap-and-Recover)이라는 새로운 패러다임으로의 변화에 기여할 수 있을 것이다. 또한 활성탄의 개질을 통하여 제시한 흡착-혐기성 소화 연계 공정의 효율을 향상시킬수 있는 것과 더불어 흡착제 개질에 따른 장·단점을 확인하여 본 접근 방법의 개발을 위한 후속 연구의 방향성을 제시했다.

그러나 본 연구에서는 흡착 유기물을 이용한 메탄 생성의 가능성을 확인하기 위해 고농도의 인공하수를 이용하여 활성탄에 유기물을 흡착시켰다는 한계점이 존재한다. 실제 현장에 이 방법을 적용시키고자 한다면 용존 생분해성 유기물의 비율과 농도가 낮게 존재하는 일반 하수나 산업 폐수(YY Choi et al., 2017)보다는 용존 생분해성 유기물이 높게 존재할 수 있고 농도가 높을 수 있는 식품산업폐수에 적용하는 것이 효과적일 것이다. 와인제조 폐수의 경우 에탄올, 포도당과 같은 용존 생분해성 유

기물이라고 할 수 있는 유기물이 높은 비율로 존재하고, 농도 또한 높게 존재하기 때문에 이러한 조성을 가지는 폐수에 적용한다면 효과적으로 사용할 수 있을 것이다(WC Quayle et al., 2009). 또한 추후 연구로 낮은 농도에서 많은 양의 유기물을 흡착시킬 수 있으며, 유기물의 탈착 효율이 더욱 좋은 흡착제의 개발이 이뤄진다면 여기서 제시한 방법을 이용해 지속가능한 방향으로 하수처리공정을 발전시킬 수 있을 것이다.

## 참 고 문 헌

Abromaitis, V.; Racys, V.; Van Der Marel, P.; Meulepas, R., Biodegradation of persistent organics can overcome adsorption-desorption hysteresis in biological activated carbon systems. Chemosphere 2016, 149, 183-189.

Aitken, R.; Moody, P., The effect of valence and ionic-strength on the measurement of pH buffer capacity. Soil Research 1994, 32, (5), 975-984.

Aktaş, Ö.; Çeçen, F., Bioregeneration of activated carbon: a review. International Biodeterioration & Biodegradation 2007, 59, (4), 257-272.

Alexander, M., How toxic are toxic chemicals in soil? Environmental Science & Technology 1995, 29, (11), 2713-2717.

Ali, P. A.; Reza, M. M.; Hossein, S. M., Removal of dissolved organic carbon by multi-walled carbon nanotubes, powdered activated carbon and granular activated carbon. Research Journal of Chemistry and Environment 2010, 14, (4), 59-66.

Angelidaki, I.; Alves, M.; Bolzonella, D.; Borzacconi, L.; Campos, J.; Guwy, A.; Kalyuzhnyi, S.; Jenicek, P.; Van Lier, J., Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. Water



science and technology 2009, 59, (5), 927-934

Bansal, R. C.; Goyal, M., Activated carbon adsorption. CRC press: 2005.

Chen, T.; Deng, S.; Wang, B.; Huang, J.; Wang, Y.; Yu, G., CO<sub>2</sub> adsorption on crab shell derived activated carbons: contribution of micropores and nitrogen-containing groups. Rsc Advances 2015, 5, (60), 48323-48330.

Choi, Y.-Y.; Baek, S.-R.; Kim, J.-I.; Choi, J.-W.; Hur, J.; Lee, T.-U.; Park, C.-J.; Lee, B., Characteristics and biodegradability of wastewater organic matter in municipal wastewater treatment plants collecting domestic wastewater and industrial discharge. Water 2017, 9, (6), 409.

Chynoweth, D.; Turick, C.; Owens, J.; Jerger, D. E.; Peck, M., Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. Biomass and bioenergy 1993, 5, (1), 95-111.

Gavala, H. N.; Angelidaki, I.; Ahring, B. K., Kinetics and modeling of anaerobic digestion process. In Biomethanation I, Springer: 2003; pp 57-93.

Gujer, W.; Zehnder, A. J., Conversion processes in anaerobic digestion. Water science and technology 1983, 15, (8-9), 127-167..

Ha, S.; Vinitnantharat, S., Competitive removal of phenol and 2, 4-dichlorophenol in biological activated carbon system.

Environmental technology 2000, 21, (4), 387-396.

Hui, T. S.; Zaini, M. A. A., Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. Carbon Letters (Carbon Lett.) 2015, 16, (4), 275-280.

Jeirani, Z.; Niu, C. H.; Soltan, J., Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. Reviews in Chemical Engineering 2017, 33, (5), 491-522.

Kim, S.-H.; Ngo, H.-H.; Chaudhary, D.; Kim, J.-C.; Vigneswaran, S.; Moon, H., Characterization procedure for adsorption of DOC (Dissolved Organic Carbon) from synthetic wastewater. Korean Journal of Chemical Engineering 2002, 19, (5), 888-894.

Lee, W.; Yoon, S.; Choe, J. K.; Lee, M.; Choi, Y., Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution. Science of The Total Environment 2018, 639, 1432-1439.

Li, L.; Quinlivan, P. A.; Knappe, D. R., Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Carbon 2002, 40, (12), 2085-2100.

Lopez-Ramon, M. V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F., On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon 1999, 37, (8), 1215-1221.

Luna-delRisco, M.; Normak, A.; Orupold, K., Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from Estonia. *Agronomy Research* 2011, 9, (1-2), 331-342.

Mckay, G., Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater. CRC press: 1995.

Moreno-Castilla, C.; Ferro-Garcia, M.; Joly, J.; Bautista-Toledo, I.; Carrasco-Marin, F.; Rivera-Utrilla, J., Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments. *Langmuir* 1995, 11, (11), 4386-4392.

Owen, W.; Stuckey, D.; Healy Jr, J.; Young, L.; McCarty, P., Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water research* 1979, 13, (6), 485-492.

Poirier, S.; Madigou, C.; Bouchez, T.; Chapleur, O., Improving anaerobic digestion with support media: mitigation of ammonia inhibition and effect on microbial communities. *Bioresource technology* 2017, 235, 229-239.

Purkait, M. K.; Maiti, A.; Dasgupta, S.; De, S., Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 145, (1-2), 287-295.

Quayle, W. C.; Fattore, A.; Zandona, R.; Christen, E. W.; Arienzo, M., Evaluation of organic matter concentration in winery wastewater: a case study from Australia. *Water Science and*

Technology 2009, 60, (10), 2521-2528.

Rajapaksha, A. U.; Chen, S. S.; Tsang, D. C.; Zhang, M.; Vithanage, M.; Mandal, S.; Gao, B.; Bolan, N. S.; Ok, Y. S., Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 2016, 148, 276-291.

Raposo, F.; Banks, C.; Siegert, I.; Heaven, S.; Borja, R., Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochemistry* 2006, 41, (6), 1444-1450.

Rosenzweig, A.; Ragsdale, S. W., *Methods in methane metabolism, part a: methanogenesis*. Academic Press: 2011; Vol. 494.

Schreiber, B.; Brinkmann, T.; Schmalz, V.; Worch, E., Adsorption of dissolved organic matter onto activated carbon—the influence of temperature, absorption wavelength, and molecular size. *Water Research* 2005, 39, (15), 3449-3456.

Shelton, D. R.; Tiedje, J. M., General method for determining anaerobic biodegradation potential. *Appl. Environ. Microbiol.* 1984, 47, (4), 850-857.

Shi, R.-y.; Hong, Z.-n.; Li, J.-y.; Jiang, J.; Baquy, M. A.-A.; Xu, R.-k.; Qian, W., Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic Ultisol by crop residue-derived biochars.

Journal of agricultural and food chemistry 2017, 65, (37), 8111-8119.

Shin, S.; Jang, J.; Yoon, S.-H.; Mochida, I., A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. Carbon 1997, 35, (12), 1739-1743.

Socrates, G., Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons: 2004.

Sparks, D. L., Environmental soil chemistry. Elsevier: 2003.

Sreńscek-Nazzal, J.; Narkiewicz, U.; Morawski, A. W.; Wróbel, R. J.; Michalkiewicz, B., The increase of the micoporosity and CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the commercial activated carbon CWZ-22 by KOH treatment. In Microporous and mesoporous materials, IntechOpen: 2016.

Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H., Wastewater engineering. Management 1991, 7, 1-4.

Webster, T. M.; Smith, A. L.; Reddy, R. R.; Pinto, A. J.; Hayes, K. F.; Raskin, L., Anaerobic microbial community response to methanogenic inhibitors 2-bromoethanesulfonate and propynoic acid. MicrobiologyOpen 2016, 5, (4), 537-550.

Xing, W.; Ngo, H.; Kim, S.; Guo, W.; Hagare, P., Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater. Bioresource

technology 2008, 99, (18), 8674-8678.

Xu, R.-k.; Zhao, A.-z.; Yuan, J.-h.; Jiang, J., pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars. *Journal of Soils and Sediments* 2012, 12, (4), 494-502.

Xu, S.; He, C.; Luo, L.; Lü, F.; He, P.; Cui, L., Comparing activated carbon of different particle sizes on enhancing methane generation in upflow anaerobic digester. *Bioresource technology* 2015, 196, 606-612.

Yang, Y.; Zhang, Y.; Li, Z.; Zhao, Z.; Quan, X.; Zhao, Z., Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition. *Journal of Cleaner Production* 2017, 149, 1101-1108.

Yao, X.-l.; Li, L.-q.; Li, H.-l.; Chi, D., Water vapor adsorption in activated carbon modified with hydrophilic organic salts. *Journal of Central South University* 2015, 22, (2), 478-486.

Yin, C. Y.; Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W., Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 2007, 52, (3), 403-415.

Zhang, B.; Xu, P.; Qiu, Y.; Yu, Q.; Ma, J.; Wu, H.; Luo, G.; Xu, M.; Yao, H., Increasing oxygen functional groups of activated carbon with non-thermal plasma to enhance mercury removal

efficiency for flue gases. Chemical Engineering Journal 2015, 263, 1-8.

Zhang, L.; Zhang, J.; Loh, K.-C., Activated carbon enhanced anaerobic digestion of food waste-Laboratory-scale and Pilot-scale operation. Waste Management 2018, 75, 270-279.

Zhang, S.; Chang, J.; Lin, C.; Pan, Y.; Cui, K.; Zhang, X.; Liang, P.; Huang, X., Enhancement of methanogenesis via direct interspecies electron transfer between Geobacteraceae and Methanosaetaceae conducted by granular activated carbon. Bioresource technology 2017, 245, 132-137.

Zhang, Y.; Gao, G.; Qian, Q.; Cui, D., Chloroplasts-mediated biosynthesis of nanoscale Au-Ag alloy for 2-butanone assay based on electrochemical sensor. Nanoscale research letters 2012, 7, (1), 475.

Zhao, N.; Wei, N.; Li, J.; Qiao, Z.; Cui, J.; He, F., Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). Chemical Engineering Journal 2005, 115, (1-2), 133-138.

김남천; 유기영; 안중우; 김영준; 허관; 정연구; 배재근, 혐기성소화 공정에 의한 바이오가스화의 기술 원리 및 응용. 유기물 자원화 2002, 10, (1), 7-23.

조영범; 오용걸; 신동철; 박철휘, 하수처리시설 총 유기탄소 분포 및 유기물질간 상관관계 분석. 한국환경분석학회지 2014, 17, (4),

207-214.

조을생; 한대호; 하종식, 공공하수처리장의 에너지 소비현황 및 효율성 평가. 환경정책연구 2012, 11, (4), 85-105.



## **Abstract**

# **Methane production using soluble biodegradable organics in wastewater by linking activated carbon adsorption and anaerobic digestion**

Sangwon Yoon

Civil and Environmental Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Energy recovery from wastewater has been one of the major research topics in the field of environmental engineering in recent decades. Among various approaches for recovering energy from wastewater, methane production via anaerobic digestion using primary and secondary sludge is the most well developed and commonly used. However, a large portion of soluble organic matter in wastewater is typically biodegraded in aerobic bioreactors and thus removed from wastewater as mineralized products through biological treatment. This typical biological treatment process consumes 4.92 kWh/kg-BOD of power for oxidizing the potential energy source (i.e., organics) to CO<sub>2</sub>

and H<sub>2</sub>O.

Typically, high-strength organic wastes such as food wastes, wastewater sludge, livestock manure are used as substrates in anaerobic digestion processes. Utilizing these organic wastes, it is possible to produce electric power of 1.56~2.34 kWh per kg of organic matter through anaerobic digestion. These data suggest that, if methane is produced through anaerobic digestion of soluble and biodegradable organic matter (sBOM) in wastewater instead of being oxidized and removed through aerobic biological treatment, the sustainability of domestic wastewater treatment processes would be substantially improved.

According to previous reports, the concentrations of dissolved organic carbon (DOC) and soluble 5-day biochemical oxygen demand (SBOD<sub>5</sub>), which are quantifiable indicators of sBOM, are 36.5 and 42.8 mg/L, respectively, in domestic wastewater treatment plant influent. These values are substantially lower than the values for the typically-used anaerobic digestion substrates. It is inefficient to directly use this low-strength organic waste for anaerobic digestion, calling for enrichment of sBOM from domestic wastewater for efficiency improvement.

In this research, activated carbon (AC) adsorption and anaerobic digestion were linked together to address the challenge of dealing with low-level sBOM for anaerobic biomethane production from domestic wastewater. I hypothesized that, through adsorption and enrichment of wastewater sBOM using AC, anaerobic biomethane production efficiency from wastewater sBOM could be improved. First, the proof-of-concept of the proposed process was demonstrated by adsorbing wastewater sBOM to AC and then carrying out the biochemical methane potential (BMP) test using the sBOM-loaded AC. Second, to improve the proposed process efficiency, chemical/thermal modification techniques were

applied to AC to improve its adsorption capacity for sBOM in wastewater, and the modified ACs loaded with sBOM were subject to the BMP test to evaluate their performance.

For the experiment, synthetic wastewater was prepared by simulating wastewater containing sBOM. In a screening test for sBOM adsorption capacity of three candidates of AC (Norit coal based, Norit peat based and Carbontech coal based), Carbontech coal based AC had the greatest adsorption capacity and was selected as a study adsorbent.

The BMP test conducted for the proof-of-concept demonstration indicated that methane could be produced more stably when sBOM loaded on AC was used as a substrate compared to the case when the same amount of sBOM was supplied in the dissolved phase. Methane production efficiency could be improved at thermophilic conditions for anaerobic digestion. When a high load of sBOM was applied in the BMP test, dissolved sBOM supply resulted in significant inhibition of methane production by volatile fatty acid (VFA) accumulation and reactor acidification. When sBOM-loaded AC was supplied, this inhibitive effect was much less pronounced.

Desorption test, VFA production rate test for sBOM loaded on AC and pH buffering capacity test for AC were conducted to identify the reason for the improved stability of methane production observed for the anaerobic digestion of sBOM loaded on AC. Desorption test revealed that approximately 75% of sBOM adsorbed to AC was desorbed within 24 hours, and no further desorption could be observed thereafter. The VFA production rate test showed no significant difference between the VFA production rate for sBOM loaded on AC and that for dissolved-phase sBOM. These results indicated that slow-down of the overall anaerobic digestion process by kinetic retardation of either sBOM desorption or acidogenesis is not the main

cause of the improved stability observed for the sBOM loaded on AC. On the other hand, the pH buffering capacity test for AC showed that AC had a high pH buffering capacity such that the addition of AC to the BMP reactor could substantially improve the capacity of the reactor to maintain neutral pH under net VFA production condition. The pH buffering capacity of AC was 103.13 mmol/pH-kg, showing much higher value than reported values for biochar-treated soil (20~30 mmol/pH-kg). This result suggests that AC served as a pH buffer in the BMP test using sBOM loaded on AC as a substrate, leading to greater resistance against pH drop when acidogenesis rate of sBOM is faster than the methanogenesis rate.

and the buffering effect was confirmed to be pH 1.8 when 80 mmol/kg of  $H^+$  was added to the distilled water, while pH 7.3 when the activated carbon was present.

Three modification techniques were employed to improve the adsorption capacity of AC for sBOM. The techniques include  $H_2O_2$  treatment to increase the oxygen containing functional groups (referred to as  $H_2O_2$  modification hereafter), thermal treatment under argon atmosphere for defunctionization (referred to as defunctionalization) and KOH embedment and subsequent thermal treatment for pore size and surface area enhancement (referred to as KOH modification). The modified ACs were analyzed for  $pH_{PZC}$ , surface functional groups (by FT-IR), surface area (by BET method) and pore size distribution (by BJH method), which confirmed that the modification was successful. The specific surface area and the pore volume decreased slightly for  $H_2O_2$  modified AC and Defunctionalized AC, whereas a significant increase was observed for KOH modified AC. An adsorption isotherm test conducted for the modified ACs along with the unmodified AC revealed that the adsorption capacity of KOH modified AC was

improved the most with the descending order of KOH modified AC, Defunctionalized AC and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modified AC.

Finally, the BMP test conducted using the modified activated carbon loaded with sBOM indicated that the methane production potential was in order of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modified AC > Defunctionalized AC > KOH modified AC (Ratio 4)  $\doteq$  KOH modified AC (Ratio 2) > Unmodified AC. These results are attributed to the combined effect of improved sBOM desorption efficiency for lower adsorbent dose in a BMP reactor (the higher the adsorption capacity, the lower the adsorbent dose required to supply the same amount sBOM) and the lower desorption efficiency expected for an AC exhibiting greater sBOM adsorption efficiency under the same AC dosing condition. In general, an adsorbent with greater adsorption efficiency exhibits lower desorption efficiency.

In conclusion, this research successfully demonstrated the new approach of adsorbing low-level sBOM in domestic wastewater for enrichment to AC and utilization of the sBOM loaded on AC for anaerobic biomethanization. This novel approach, with further development for improved effectiveness, may contribute to changing the paradigm for dealing wastewater sBOM from the current concept of treat-to-remove to the future of trap-and-recover. Via AC modification, the process efficiency could be improved, and in addition, the benefit and challenges involved in the application of adsorbent modification techniques were identified, guiding the directions of follow-up studies for further development.

One of the major limitations for the current research is the use of synthetic wastewater which may not fully represent the characteristics of real wastewater in terms of both constituent composition (organic matter and potential competitors for organic matter adsorption) and organic matter concentration. Future research is needed to further

demonstrate the approach proposed in this study using real wastewater samples and to further improve the adsorption capacity and the desorbability of sBOM loaded on AC. With those future efforts, the proposed approach may enable substantial improvement of the sustainability of wastewater treatment processes.

**keywords : Activated carbon, Adsorption, Modification,  
BMP test, Methane production**  
***Student Number : 2017-21915***